ISSN 0044-4537

Том 75, Номер 12 Декабрь 2001



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

http://www.maik.ru



“НАУКА”
МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 75 № 12 2001 Декабрь

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

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместитель главного редактора
В.В. Громов

Ответственный секретарь
Ю.А. Ершов

Международный консультативный совет:

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

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
М.Н. Варгафтик, В.В. Громов, В.М. Грязнов, В.А. Даванков,
Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.Д. Изотов, Е.М. Кузнецова, А.А. Лопаткин,
В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак,
А.Я. Розовский, Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов,
А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов,
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88

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

© Российская академия наук
Отделение общей и технической химии, 2001 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 75, номер 12, 2001

Электроповерхностные явления в твердофазных системах
А. Я. Нейман 2119

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Простое уравнение состояния жидкости и газа типа уравнения Ван-дер-Ваальса
А. Б. Каплун, А. Б. Мешалкин 2135

Влияние состава водно-ацетонитрильного растворителя на термодинамические характеристики комплексообразования и сольватации в системах катион (NH_4^+, Na^+, K^+)–18-краун-6-эфир
И. С. Зайцева, Е. Н. Кабакова, Н. В. Бондарев 2142

Расчет стандартных энтальпий образования двойных оксидов при использовании модели ассоциированных растворов
Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин 2150

Расчет величин S°_{298} и C°_{p298} двойных оксидов при использовании модели ассоциированных растворов
Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин 2159

Термодинамические свойства карбосилановых дендримеров первой и второй генерации с концевыми аллильными группами в области 0–340 K
М. В. Рябков, Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев 2165

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Механизмы образования "горячих пятен" в механохимических реакциях металлов с серой
Ф. Х. Уракаев, Л. Такач, В. Сойка, В. С. Шевченко, В. В. Болдырев 2174

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термохимические характеристики кислотно-основного взаимодействия в растворах D,L-α-аланил-D,L-аспарагина
В. П. Васильев, Г. Г. Горболетова, Л. А. Кочергина 2180

Самоассоциация никотинамида в водном растворе по данным ^{1}H ЯМР-спектроскопии
Д. А. Веселков, А. О. Лантушенко, Д. Б. Дэвис, А. Н. Веселков 2184

Диффузия в тройных твердых растворах с химически взаимодействующими компонентами
М. А. Захаров 2189

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Изменение химической жесткости двухатомных молекул при колебательном возбуждении
С. Г. Гагарин 2196

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Исследование сорбции воды целлюлозными материалами с помощью масс-спектрометрии
О. В. Пелипец, М. И. Воронова, А. Н. Прусов, А. Г. Захаров, Г. В. Гиричев 2202

Адгезионные свойства полипропилена, наполненного шунгитом
Ю. А. Горбаткина, В. Г. Иванова-Мумжиева, А. Б. Соловьева, Н. Ф. Кедрина, В. А. Тимофеева 2206

Особенности взаимодействия глутаминовой кислоты и валина с жидким сульфокатионитом
В. С. Солдатов, З. И. Куваева, В. А. Бычкова, Л. А. Водопьянова, Е. Г. Каранкевич 2212

Сорбционные и гидратационные взаимодействия в системе сапонин–неионогенный сорбент
Т. А. Брежнева, В. Ф. Селеменев, Е. Ф. Сафонова, И. А. Михина, А. И. Сливкин 2217

Влияние структуры бинарных растворов вода–этанол на молекулярную сорбцию галогенидов калия сульфополистирольным катионитом
Г. Л. Старобинец, Е. М. Рахманько, С. А. Мечковский, Т. И. Борщенская 2222

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Многопараметрическая оптимизация состава трехкомпонентной подвижной фазы для хроматографического разделения смеси жирорастворимых витаминов методом нормально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии
В. Н. Филимонов, О. В. Замуруев 2226

Газовая хроматография галогенадамантанов
Н. Ю. Львова, С. В. Курбатова, С. Н. Яшкин, Е. А. Колосова 2233

Расчет состава фазы ионита в равновесии с многокомпонентным раствором электролитов
Г. Н. Альтшулер, О. Г. Альтшулер 2237

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Сверхбыстрый фотоиндуцированный перенос электрона на свободный радикал
Г. Грампп, А. И. Иванов, А. В. Кучин 2242

Фотополимеризация пленок Ленгмюра–Блоджетт длинноцепных алкиновых кислот
И. А. Бадмаева, Л. Л. Свешникова, С. М. Репинский, К. Ю. Колтунов, М. С. Шварцберг, С. И. Шергина, А. С. Занина, Л. Г. Янусова 2249

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Стабилизация адсорбционных слоев β-галактозидазы гепарином
Л. Ф. Атякшева, О. С. Пилипенко, О. М. Полторак 2256

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Диффузионный перенос дейтерия сквозь двухслойную мембрану вольфрам–никель
В. М. Шарапов, Л. Е. Гаврилов 2260

Квазигомогенная модель переноса в хаотической пористой среде
Ю. А. Попов 2266

Модель диффузии в пористой среде с реакциями на стенках пор
Ю. А. Попов, А. Стефен 2273

Фотосенсибилизация латентных треков в полимерах
А. И. Виленский, Р. В. Гайнутдинов, О. Г. Ларионов, Б. В. Мчедлишвили 2278

Диффузия органических растворителей через бутадиен-стирольную полимерную мембрану
Р. Г. Макитра, Е. А. Загладько, Г. Г. Мидяна, Л. В. Процайло 2283

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Плотность жидкого цезия при высоких температурах
Э. Э. Шпильрайн, В. А. Фомин, С. Н. Сковородько, А. Г. Мозговой 2288

Термоинактивация глюкоамилазы, иммобилизованной на амфотерных ионообменниках АНКБ-2 и АНКБ-35
И. В. Шкутина, О. Ф. Стоянова, В. Ф. Селеменев, Г. А. Григорьева 2290

Зависимость термостабильности свободной и имммобилизованной глюкоамилазы от концентрации ионов водорода
И. В. Шкутина, О. Ф. Стоянова, В. Ф. Селеменев, Г. А. Григорьева 2292

Стандартные энтальпии сгорания и образования оксипропилендиаминтетрауксусной кислоты
Д. Р. Закиров, М. И. Базанов, А. В. Волков, С. Н. Гридчин 2294

Стандартные термодинамические характеристики комплекса цинк(II)–этиопорфирин-I
Д. Р. Закиров, М. И. Базанов, А. В. Волков, А. С. Семейкин 2296

Вычисление энтальпий образования некоторых простых и двойных перовскитов с вырожденной и невырожденной степенью окисления катионов
Л. А. Резницкий 2298

ХРОНИКА

Владимир Михайлович Грязнов (1922–2001) 2300

Памяти профессора Льва Александровича Николаева 2302

К сведению читателей и авторов 2304

Contents

Vol. 75, No. 12, 2001

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

Surface Electric Phenomena in Solid-State Systems.
A. Ya. Neiman 2119

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

A Simple van der Waals-Type Equation of State for Liquids and Gases
A. B. Kaplun and A. B. Meshalkin 2135

Water–Acetonitrile Solvent Composition Effects on the Thermodynamic Characteristics of Complex Formation and Solvation in the Cation (NH_4^+, Na^+, K^+)–18-Crown-6 Systems
I. S. Zaitseva, E. N. Kabakova, and N. V. Bondarev 2142

Calculations of the Standard Enthalpies of Formation of Double Oxides by the Model of Associated Solutions
G. K. Moiseev and N. A. Vatolin 2150

Calculations of S°_{298} and C°_{p298} for Double Oxides by the Model of Associated Solutions
G. K. Moiseev and N. A. Vatolin 2159

The Thermodynamic Properties of Carbosilane Dendrimers of the First and Second Generation with Terminal Allyl Groups in the Temperature Range 0–340 K
M. V. Ryabkov, T. G. Kulagina, and B. V. Lebedev 2165

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Mechanisms of Formation of "Hot Spots" in Mechanochemical Reactions between Metals and Sulfur
F. Kh. Urakaev, L. Takach, V. Soika, V. S. Shevchenko, and V. V. Boldyrev 2174

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Thermochemical Characteristics of Acid–Base Interactions in Solutions of D,L-α-Alanyl-D,L-Asparagine
V. P. Vasil'ev, G. G. Gorboletova, and L. A. Kochergina 2180

A Model of Nicotinamide Self-Association in Aqueous Solutions According to ^1H NMR Data
D. A. Veselkov, A. O. Lantushenko, D. B. Davies, and A. N. Veselkov 2184

Diffusion in Ternary Solid Solutions with Chemical Interactions
M. A. Zakharov 2189

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Changes in the Chemical Rigidity of Diatomic Molecules under Vibrational Excitation
S. G. Gagarin 2196

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

A Mass Spectrometric Study of Water Sorption by Cellulose Materials
O. V. Pelipets, M. I. Voronova, A. N. Prusov, A. G. Zakharov, and G. V. Girichev 2202

The Adhesion Properties of Polypropylene Filled by Schungite
Yu. A. Gorbatkina, V. G. Ivanova-Mumzhieva, A. B. Solov'eva, N. F. Kedrina, and V. A. Timofeeva 2206

Interaction of Glutamic Acid and Valine with a Sulfocationite
V. S. Soldatov, Z. I. Kuvaeva, V. A. Bychkova, L. A. Vodop'yanova, and E. G. Karankevich 2212

Sorption and Hydration Interactions in the Saponin–Nonionogenic Sorbent System
T. A. Brezhneva, V. F. Selemenev, E. F. Safonova, I. A. Mikhina, and A. I. Slivkin 2217

The Influence of the Structure of Water–Ethanol Binary Solutions on Molecular Sorption of Potassium Halides by a Sulfopolystyrene Cationite
G. L. Starobinets, E. M. Rakhman'ko, S. A. Mechkovskii, and T. I. Borshchenskaya 2222

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Multiparametric Optimization of the Composition of a Three-Component Mobile Phase for Separating a Mixture of Fat-Soluble Vitamins by Normal-Phase High-Performance Liquid Chromatography
V. N. Filimonov and O. V. Zamuruev 2226

Gas Chromatography of Halogenated Adamantanes
N. Yu. L'vova, S. V. Kurbatova, S. N. Yashkin, and E. A. Kolosova 2233

Calculation of the Composition of an Ionite at Equilibrium with a Multicomponent Solution of Electrolytes
G. N. Al'tshuler and O. G. Al'tshuler 2237

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Ultrafast Photoinduced Transfer of the Electron on a Free Radical
G. Grampp, A. I. Ivanov, and A. V. Kuchin 2242

Photopolymerization of Langmuir–Blodgett Films of Long-Chain Alkyne Acids
I. A. Badmaeva, L. L. Sveshnikova, S. M. Repinskii, K. Yu. Koltunov, M. S. Shvartsberg, S. I. Shergina, A. S. Zanina, and L. G. Yanusova 2259

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Stabilization of Adsorption Layers of β-Galactosidase by Heparin
L. F. Atyaksheva, O. S. Pilipenko, and O. M. Poltorak 2256

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Diffusive Transfer of Deuterium through a Two-Layer Nickel–Tungsten Membrane
V. M. Sharapov and L. E. Gavrilov 2260

Quasi-Homogeneous Model of Transfer in a Chaotic Porous Medium
Yu. A. Popov 2266

A Model of Diffusion in a Porous Medium with Reactions on Pore Walls
Yu. A. Popov and A. Stefen 2273

Photosensitization of Latent Tracks in Polymers
A. I. Vilenskii, R. V. Gainutdinov, O. G. Larionov, and B. V. Mchedlishvili 2278

Diffusion of Organic Solvents through the Polymeric Styrene–Butadiene Membranes
R. G. Makitra, E. A. Zaglad'ko, G. G. Midyana, and L. V. Protsailo 2283

SHORT COMMUNICATIONS

Density of Liquid Cesium at High Temperatures
E. E. Shpil'rain, V. A. Fomin, S. N. Skovorod'ko, and A. G. Mozgovoi 2288

Thermal Inactivation of Glucoamylase Immobilized on ANKB-2 and ANKB-35 Amphoteric Ionites
I. V. Shkutina, O. F. Stoyanova, V. F. Selemenev, and G. A. Grigor'eva 2290

Dependence of the Thermal Stability of Free and Immobilized Glucoamylase on the Hydrogen Ion Concentration
I. V. Shkutina, O. F. Stoyanova, V. F. Selemenev, and G. A. Grigor'eva 2292

Standard Enthalpies of Combustion and Formation of Hydroxypropylenediaminotetraacetic Acid
D. R. Zakirov, M. I. Bazanov, A. V. Volkov, and S. N. Gridchin 2294

Standard Thermodynamic Characteristics of a Zinc(II)–Etioporphyrin-I Complex
D. R. Zakirov, M. I. Bazanov, A. V. Volkov, and A. S. Semeikin 2296

Calculations of the Enthalpies of Formation of Some Simple and Double Perovskites with Degenerate and Nondegenerate Degrees of Cation Oxidation
L. A. Reznitskii 2298

CHRONICLE

Vladimir Mikhailovich Gryaznov (1922–2001) 2300

Lev Aleksandrovich Nikolaev 2302

To Readers and Authors 2304

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2119–2134

УДК 541.13

ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

© 2001 г. А. Я. Нейман

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Поступила в редакцию 23.05.2000 г.

Представлены результаты исследования кинетики и механизма твердофазных реакций и межфазного переноса массы, протекающих с участием оксидов поливалентных металлов (V, Mo, Nb, W, Bi), полученные в последнее время с помощью авторских электрохимических методик. (Данные оксиды отличаются высокой энергией и преимущественной ковалентностью химической связи Me–O, а также низкой поверхностной энергией.) Проиллюстрировано родство впервые обнаруженных для твердофазных систем явлений нефарадеевского переноса, стимулированного полем течения твердых оксидов, и поверхностной реакционной диффузии, а также образования мобильных поверхностных фаз с явлениями, известными в классической коллоидной химии. Впервые предложена гипотеза реализации эффекта Ребиндера в твердофазных микрогетерогенных системах. Рассмотрена возможность описания природы новых явлений на основе положений теории электроповерхностных и электрокинетических граничных процессов. Отмечено, что описанные явления присущи различным высокотемпературным системам и ярко проявляются при контакте оксидов IIIa группы с различными по природе оксидными подложками.

Межфазный перенос заряда и массы по границам играет важную роль при получении и эксплуатации изделий из разнообразных неорганических материалов, поскольку их большинство представляют собой системы с развитой внутренней поверхностью (керамика, поликристаллические пленки, композиты). Тем не менее, процессы межфазного переноса остаются малоизученной областью физикохимии поверхности. Существующие представления по сути дела приспосабливают традиционную концепцию "объемного" переноса посредством точечных дефектов к граничным условиям. Естественно было ожидать, что данный пробел в последнее время будет восполнен в результате интенсивных исследований наноразмерных систем и материалов, выполненных с привлечением современных физических методов. Однако большинство работ в данной области посвящено структуре и строению наноматериалов, реорганизации электронной подсистемы и поведению макродефектов; вопросы механизма межфазных явлений переноса и реакций в них не рассмотрены [1].

С другой стороны, твердофазные системы типа керамик и поликристаллов, особенно наноразмерные, во многом аналогичны связнодисперсным (капиллярно-пористым) системам, традиционно изучаемым коллоидной химией. Известно, что процессы переноса в них своеобразны по внешним проявлениям; микромеханизм явлений исключительно сложен и во многом определяется параметрами двойного электрического слоя, существующего на межфазных границах. Важно, что двойной слой возникает и при контакте твердых фаз, различающихся хотя бы величиной проводимости. В связи с этим "коллоидно-химические" представления о граничных транспортных процессах могли бы быть, по крайней мере, полезными для систем твердое–твердое и твердое–газ.

Природа поверхностного взаимодействия, состав и свойства возникающих систем, вероятно, зависят от природы и энергетики химической связи в контактирующих фазах. Этот аспект проблемы в литературе не рассмотрен.

Систематическая разработка теоретических и экспериментальных аспектов концепции электрохимического подхода к реакциям синтеза сложных ионных соединений и межфазным транспортным процессам была начата в [2, 3]. Применение данного подхода к ряду "классических" твердофазных реакций с участием ковалентно-ионных оксидов позволило обнаружить ряд ранее неизвестных эффектов. Полученные результаты сделали необходимым пересмотр некоторых важных общепринятых представлений, поставили ряд вопросов, не имеющих на сегодняшний день ответа. Прежде чем перейти к их обзору, вкратце напомним основные моменты данного подхода.

Электрохимический подход, основные идеи. Согласно определению, электрохимические реакции характеризуются пространственным разделением исходных компонентов и переносом и взаимодействием заряженных частиц. Очевидно, что реакции между оксидами типа

$$AO_m + BO_n \longrightarrow ABO_{m+n} \qquad (1)$$

также удовлетворяют критерию электрохимического процесса. Поэтому, если реакцию (1) проводить в модельной электрохимической ячейке

$$Pt|AO_m|BO_n|Pt, \quad (2)$$

трансформирующуюся в ходе взаимодействия в ячейку

$$Pt|(a_{O_2})|AO_m \underset{a^0_{O_2}}{\square}|ABO_{m+n}\underset{a^l_{O_2}}{\square}|BO_n \square (a_{O_2})|Pt, \quad (3)$$

то появляется возможность реализовать следующие принципиальные методики:

– исследовать отклик системы (1) на воздействие *внешнего* электрического поля (тока);

– изучить "*внутреннее*" электрическое поле – разность потенциалов, самопроизвольно генерируемую в ячейке (3) при протекании реакции;

– исследовать свойства продукта, границ раздела и параметров реакционной цепи in situ.

Ячейка (3) состоит из двух оксидных электродов – $Pt|AO_m|ABO_{m+n}$ и $Pt|BO_n|ABO_{m+n}$, роль электролита выполняет продукт реакции. Символ a_{O_2} относится к активности кислорода в окружающей газовой фазе, $a^0_{O_2}$ и $a^l_{O_2}$ – к границам оксид/продукт.

Если реакция (1) реализуется, например, путем переноса компонентов оксида BO_n к AO_m и протекает в диффузионном режиме, контролируемом переносом компонента B, то скорость роста продукта описывается выражением

$$\frac{dl}{d\tau} = \frac{\sigma t_B}{z_B^2 F^2 l} V\Delta G^\circ + \frac{J t_B V}{z_B F}, \quad (4)$$

где l – толщина продукта, τ – время, V – мольный объем продукта, ΔG° – энергия Гиббса реакции (1), σ – проводимость продукта, t_B – число переноса носителей, лимитирующих скорость реакции (1), J – плотность тока [2, 4]. Позднее аналогичное уравнение (но учитывающее падение потенциала во всей ячейке (3), а не только в слое продукта, как в нашем случае) было получено в [5]. На основе соотношения (4) получены уравнения кинетики роста слоя продукта для различных потенциально-токовых режимов [2–4, 6]:

– при постоянном значении разности потенциалов U, приложенной к слою продукта ($U = \text{const} \neq f(\tau)$)

$$l^2 = \frac{2\gamma V\sigma t_B}{z_B F}\left(\frac{\Delta G^\circ}{z_B F} + U\right)\tau \quad (5)$$

или

$$l^2 = l^2_{dif} + l^2_{migr}, \quad (6)$$

где величины $l^2_{dif} = 2\gamma V(\sigma t_B/z_B^2 F)\Delta G^\circ\tau$ и $l^2_{migr} = 2\gamma V(\sigma t_B/z_B F)U\tau$ отражают рост слоя за счет доставки диффузанта под действием химического и электрического полей соответственно;

– при постоянстве плотности тока в реакционной цепи ($J = \text{const}$)

$$l = C_1\tau^{1/2} + C_2 J\tau + C_3 J^2\tau^{3/2}, \quad (7)$$

где

$$C_1 = \{2\gamma V\sigma t_B\Delta G^\circ/z_B^2 F^2\}^{1/2},$$

$$C_2 = 2t_B\gamma V/3z_B F,$$

$$C_3 = \sqrt{2}(Vt_B)^{3/2}/9z_B F(\sigma\Delta G^\circ)^{1/2},$$

или

$$l \approx l_{dif} + l_{migr}, \quad (8)$$

где C_1–C_3 – константы, определяемые свойствами продукта (проводимость, числа переноса, плотность, молекулярная масса и др.).

Для величины реакционной разности потенциалов, спонтанно генерируемой в реакционной цепи, получено соотношение [7]

$$U_r = \left(\frac{z_B}{z_A}t_A - t_B\right)\frac{\Delta G^\circ}{z_B F} + \frac{1 - t_e}{4F}RT\ln\frac{a^l_{O_2}}{a^0_{O_2}} + U_T. \quad (9)$$

Как видно, значение U_r определяется термодинамическими параметрами реакции, значениями $a^l_{O_2}$, $a^0_{O_2}$, на фазовых границах и транспортными свойствами продукта (величина и соотношение чисел переноса), но не зависит от свойств исходных оксидов. Полярность U_r зависит от доминирующего направления диффузии катионов и соотношения значений $a^l_{O_2}$, $a^0_{O_2}$. Важным неклассическим элементом соотношения (9) является член U_T – потенциал течения, генерируемый при спонтанном твердофазном растекании одного из исходных оксидов по поверхности партнера или продукта реакции [7].

Обширный ряд различных реакций был изучен с использованием нового подхода, среди них – синтез соединений на основе оксидов алюминия [4], ванадия [8, 9], висмута [10, 11], ниобия [12], молибдена и вольфрама [2–4]. Однако только для процессов синтеза O^{2-}-твердого электролита Bi_2WO_6 [10], Na^+-электролита Na–β,β"-Al_2O_3 [4] и смешанного Li-*e*-проводника $LiNbO_3$ [7, 12] экспериментальные данные удовлетворяли приведенным соотношениям (4)–(8). В то же время применение новой методологии к реакциям образования сложных соединений, протекающим за счет диффузии ковалентно-ионных оксидов MoO_3, WO_3, V_2O_5, Nb_2O_5 и Bi_2O_3, характеризуемых невысокой поверхностной энергией, позволило обнаружить следующие необычные факты:

– аномально сильное (не согласующееся с теорией ионного переноса) влияние электрического поля – скорость этих взаимодействий может быть изменена на три порядка при воздействии слабого электрического поля ($E \le 10^{-1}$ В/см) или слабого тока ($J \le 10^{-3}$ А/см^2) [2–4, 8, 13];

– радикальное изменение химизма реакций – природы образующихся продуктов – в указанных выше условиях [8, 11];

– немонотонный, экстремальный ход зависимости скорости реакции от плотности тока или напряжения, подаваемого на реакционную ячейку [2, 4, 8–10, 13, 14];

– нефарадеевское поведение реакций в электрическом поле – при синтезе $PbMoO_4$ кажущийся выход по току достигает 10000%, а в случае $ZnMoO_4$ – 4000% [2–4];

– изменение адгезионных свойств реакционных границ в электрическом поле, приводящее к изменению места локализации продукта взаимодействия [6, 11, 13];

– существенное влияние пористости подложки и формирующегося на ней продукта реакции на скорость реакции и на эффективность влияния электрического поля [2, 3];

– самопроизвольное обогащение поверхности продукта реакции диффузантом – концентрация Mo и W в поверхностном слое в 1.5–2 раза выше, чем в объеме [4, 6, 14];

– индуцированное полем втягивание (течение) WO_3 на внутреннюю поверхность керамики $CaWO_4$ и других вольфраматов (в направлении положительного электрода) с образованием двухфазного композита, содержащего до 10 мол. % WO_3 [4, 15–17];

– резкое влияние поля на синтез электронных проводников с высокой проводимостью, формирующихся при реакции между MoO_3 и V_2O_5 [8, 9].

Анализируя перечисленные результаты, мы пришли к тому, что в данных экспериментах мы имеем дело с новым типом твердофазных транспортных и реакционных процессов – электроповерхностными явлениями, которые ранее наблюдались исключительно в связнодисперсных (капиллярно-пористых) коллоидных системах типа твердое–жидкость. Отметим, что в данной работе термин "электроповерхностные явления" используется в расширительном аспекте [18], включая явления как термодинамического, так и кинетического плана.

Проблеме твердофазных электроповерхностных явлений и процессов и посвящена настоящая работа. Основное внимание будет уделено спонтанному индуцированному полем течению оксидов в нереакционных системах, возникающим распределенным системам и их свойствам, а также модельным представлениям о механизме наблюдаемых явлений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Основные и вспомогательные методики эксперимента подробно описаны ранее [2–4, 7, 13]. Обратим внимание на принципиально важный тип модельной ячейки

$$\mathrm{Pt|AO}_m\overset{1}{|}\mathrm{ABO}_{m+n}\overset{2}{|}\mathrm{BO}_n\mathrm{|Pt}, \qquad (10)$$
$$\uparrow \mathrm{Pt} \qquad \uparrow \mathrm{Pt}$$

где на торцы брикетов исходных веществ и продукта предварительно нанесены электроды из дисперсной платины, а при сборке на границы 1 и 2 введены тонкие Pt-токоподводы. Наиболее интересна ячейка следующего типа:

$$\mathrm{Pt|AO}_m\overset{1}{|}\mathrm{AO}_m\overset{2}{|}\mathrm{BO}_n\mathrm{|Pt} \longrightarrow \qquad (11)$$
$$\uparrow \mathrm{Pt} \quad \uparrow \mathrm{Pt}$$
$$\longrightarrow \mathrm{Pt|AO}_m\overset{1}{|}\mathrm{ABO}_{m+n}\overset{2}{|}\mathrm{BO}_n\mathrm{|Pt},$$
$$\uparrow \mathrm{Pt} \qquad \uparrow \mathrm{Pt}$$

где продукт реакции образуется спонтанно, в результате взаимодействия AO_m с диффундирующим вглубь него BO_n. В ячейках типа (10), (11) оказывается возможным получить достоверные, in situ, данные о свойствах продукта и реакционных границ (чего нельзя достичь другими известными методами), реализовать классические электрохимические измерения на постоянном и переменном токе, как в режиме спонтанно протекающей реакции, так и при действии внешнего поля. С помощью подобной ячейки, с микротермопарой на границе 1 было показано [10], что электрический ток $J \le 100$ мА/см^2 не вызывает фиксируемого разогрева системы за счет джоулева тепла).

В работе использовали комплекс современных методов диагностики состава и строения: растровую электронную микроскопию, электронную микроскопию для химического анализа (ЭСХА), масс-спектроскопию вторичных ионов, рентгеновский микроанализ, комбинационное рассеяние света (микрозонд), измерения электропроводности и чисел переноса носителей.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Реакции в электрическом поле

Влияние пористости подложки на скорость реакций и эффект влияния поля. Убедительным свидетельством "электроповерхностной" природы явлений, наблюдаемых при воздействии электрического поля на реакции с участием ковалентно-ионных оксидов, служит зависимость скорости этих превращений от пористости подложки,

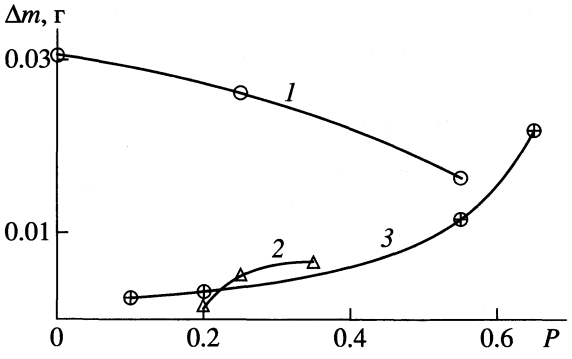


Рис. 1. Зависимости изменения массы подложек (m) от их пористости (P) при синтезе молибдатов (600°C): *1* – $PbMoO_4$ ($Pb_2MoO_5 + MoO_3 = 2PbMoO_4$, подложка Pb_2MoO_5), 2 ч; *2* – $NiMoO_4$ ($NiO + MoO_3 = NiMoO_4$, подложка NiO), 5 ч; *3* – $CdMoO_4$ ($CdO + MoO_3 = CdMoO_4$, подложка CdO), 5 ч.

на которой локализованы диффузионный и реакционный фронты. На рис. 1 приведена зависимость скорости от пористости подложки при спонтанном протекании реакции. Противоположный ход кривых $\Delta m(P)$ показывает, что для одних реакций оосновная роль в массопереносе принадлежит границам продукт–газ, для других – границам межкристаллитных сочленений твердое–твердое (подробнее см. ниже). Данные рис. 2 иллюстрируют влияние поля и пористости подложки оксида CdO и NiO на скорость их взаимодействия с MoO_3. Эффект поля охарактеризован величиной наклона зависимости "масса продукта – напряжение (ток)" в области $U > 0$, т.е. производной $(\partial\Delta\tilde{m}/\partial U)_\tau$ (безразмерное изменение массы $\Delta\tilde{m}$ получено делением каждой точки кривой $\Delta m = fU)_\tau$ на значение Δm_0 при $U = 0$). Из рис. 2 также следует, что основной, по крайней мере, наиболее быстрый поток реакционной диффузии локализован не в объеме, а на внутренней и внешней поверхностях разного типа $(\partial\Delta\tilde{m}/\partial P)_{\tau,p} \leqslant 0$ и именно на него оказывает влияние приложенная к ячейке разность потенциалов (более подробно см. ниже).

Процессы в системах на основе оксидов с низкой поверхностной энергией. Показательны результаты исследования взаимодействия в системах, где оба исходных вещества, имея относительно низкую поверхностную энергию и способность к быстрому переносу по поверхности, потенциально способны быстро распространяться по поверхности партнера, обеспечивая расширение реакционной зоны и продвижение реакционного фронта: MoO_3/V_2O_5, WO_3/Nb_2O_5, MoO_3/Nb_2O_5, WO_3/Bi_2O_3, MoO_3/Bi_2O_3. Кроме того, по мнению автора [19], данные ковалентно-ионные оксиды способны к "кооперативному", металл-кислородному механизму массопереноса.

Взаимодействие MoO_3 с V_2O_5 было изучено модельными методами на воздухе при 600°C [8, 9]. В отсутствие внешнего электрического поля реакция в ячейке

$$Pt|MoO_3|V_2O_5|Pt \qquad (12)$$

является двузональной (продукты образуются на брикетах обоих исходных оксидов

$$Pt|MoO_3|V_2O_5/_{MoO_3}|\beta|\alpha|V_2O_5|Pt) \qquad (13)$$

и осуществляется встречным переносом MoO_3 и V_2O_5. Поток реакционной диффузии MoO_3 на порядок превосходил поток V_2O_5. Превалирующая подвижность MoO_3 в принципе согласуется как с большей лабильностью {Mo–O}-полиэдров по сравнению с {V–O}-полиэдрами [19], так и с соотношением поверхностных энергий взаимодействующих оксидов $\alpha_{MoO_3} = 6 \times 10^{-6}$ Дж/см^2 < $\alpha_{V_2O_5} = 8 \times 10^{-6}$ Дж/см^2 [20].

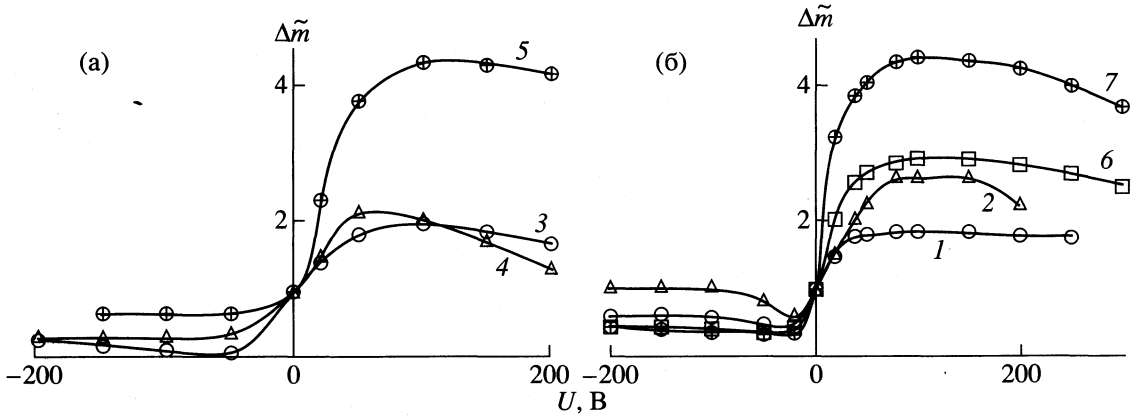


Рис. 2. Влияние пористости подложек на эффект поля в синтезе $NiMoO_4$ (а) и $CdMoO_4$ (б) при 600°C (5 ч) и различный пористости подложек: *1* – 0.10, *2* – 0.20, *3* – 0.25, *4* – 0.35, *5* – 0.45, *6* – 0.55, *7* – 0.65; $\Delta\tilde{m}$ – приведенное изменение массы (пояснения в тексте).

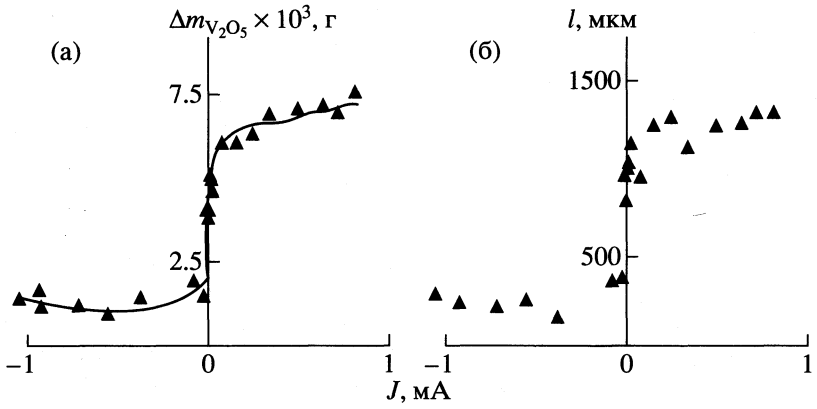


Рис. 3. Влияние величины тока на скорость реакции в ячейке $V_2O_5|MoO_3$ по данным изменения массы (а) и толщины слоя продукта (б) на брикете V_2O_5, 600°C, 5 ч.

На брикете V_2O_5 образуется двухслойный продукт – соединение переменного состава типа $V_9Mo_6O_{40}$ (β-фаза) и твердый раствор MoO_3 в V_2O_5 (α-фаза). Методом ЭСХА было установлено, что на поверхности брикета V_2O_5, контактирующей с MoO_3, отношение [V]/[Mo] составляло 0.76. Данный результат свидетельствует, что поверхность β-фазы почти двукратно обогащена компонентами MoO_3 по сравнению с предельным для нее отношением [V]/[Mo], равным 1.33 ($V_9Mo_6O_{40}$). На брикете MoO_3 обнаружен серо-коричневый слой продукта, обозначенный в (13) как $V_2O_5/_{MoO_3}$. С помощью рентгенофазового анализа (РФА) в данном слое не удается зафиксировать фазы, отличные от MoO_3. По совокупности данных мы пришли к заключению, что слой $V_2O_5/_{MoO_3}$ представляет собой композит – зерна MoO_3, покрытые поверхностным адсорбционным соединением, возникающим при распределении компонентов V_2O_5 или β-фазы по поверхности MoO_3.

Взаимодействие в (12) протекает в основном за счет переноса компонентов MoO_3 через слой продукта к поверхности V_2O_5. Данный вывод следует из убыли массы брикетов MoO_3, увеличения массы таблеток V_2O_5, преимущественной локализации слоя продукта на брикете V_2O_5. В то же время наличие продуктов как на брикетах V_2O_5, так и на MoO_3 свидетельствует о встречном потоке V_2O_5. Однако поток реакционной диффузии MoO_3 значительно превосходит поток V_2O_5.

Исследования в электрическом поле показали резкое увеличение скорости реакции на брикете V_2O_5 при полярности ячейки $(+)MoO_3|V_2O_5(-)$ и торможение – при обратной полярности (рис. 3); при этом сохранялся диффузионный контроль процесса. Для реакций с участием MoO_3 кривые подобного вида неоднократно наблюдались и раньше (рис. 2). Однако в данном случае при наложении поля менялось число и природа продуктов реакции: слои α- и β-фаз по-прежнему располагались на таблетке V_2O_5, тогда как на брикете MoO_3 при любой полярности ($U > 0$, $U < 0$) продукт микроскопически не обнаруживался. Другими словами, при наложении внешнего поля в результате реакции, в отличие от (13), обнаруживаются не три, а только два продукта реакции $Pt|MoO_3|\beta|\alpha|V_2O_5|Pt$. Таким образом, внешняя электрическая сила вне зависимости от величины и направления меняет химизм процесса, уменьшая количество продуктов взаимодействия до двух, и практически полностью блокирует перенос V_2O_5 т.е. в электрическом поле взаимодействие V_2O_5 с MoO_3 осуществляется путем одностороннего переноса компонентов MoO_3 через слой α- и β-фаз к поверхности V_2O_5.

Для того чтобы понять причину и механизм отмеченных явлений, изучили проводимость продуктов реакции V_2O_5 с MoO_3.

Измерение транспортных свойств образующихся фаз (числа переноса определены методом ЭДС) показало [8, 9], что α- и β-фазы, основные продукты взаимодействия, являются электронными проводниками (вклад ионной составляющей не превышает 0.01) с высокой общей проводимостью (3–5 См $см^{-1}$ при 600°C). Проводимость MoO_3 и $V_2O_5/_{MoO_3}$ на пять порядков ниже и характеризуется близкими вкладами ионной и электронной проводимости [8, 9]. Очевидно, что в рамках существующих представлений электронный характер проводимости основных продуктов и факт влияния поля на скорость реакции их образования принципиально не согласуются друг с другом.

Не менее неожиданные результаты дало и исследование разности потенциалов самопроизвольно генерируемой ячейкой (12). Установлено, что разность потенциалов U_r имеет полярность $(+)MoO_3|V_2O_5(-)$, а величина ее достигает 100 мВ

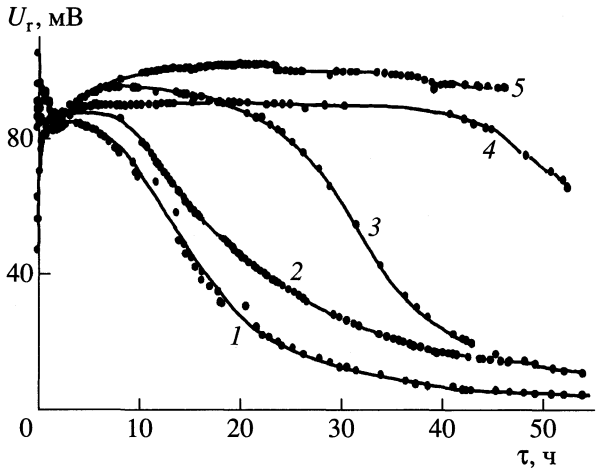


Рис. 4. Временные зависимости $U_г$ ячейки $V_2O_5|MoO_3$ при 600°C и различной толщине брикетов MoO_3: *1* – 0.8, *2* – 1.0, *3* – 1.9, *4* – 2.7, *5* – 3.5 мм.

при 600°C. Однако вид зависимости $U_г(\tau)$ оказался необычным, не наблюдавшимся ранее для других систем [7]. Как видно из рис. 4, на начальном участке величина $U_г$ мало меняется во времени, а на втором участке – быстро монотонно уменьшается до значения, близкого к нулю. Другой необычный факт – продолжительность первого участка оказалась пропорциональной толщине брикета MoO_3. С помощью составной модельной электрохимической ячейки типа (10) установлено, что генерация $U_г$ происходит на брикете MoO_3 и связана с формированием $V_2O_5/_{MoO_3}$, т.е. поверхностной фазы. С учетом электронной проводимости α- и β-фаз и $\{O^{2-}, e\}$-проводимости MoO_3 из изложенного следует, что в данном случае величина $U_г$ обусловлена последним членом соотношения (9): $U_г = U_т$ и вызвана выносом электрического заряда при поверхностном распространении компонентов V_2O_5 или β-фазы по MoO_3.

Таким образом, можно считать, что обнаружены новый тип поведения параметра $U_г$ и новый тип влияния поля на скорость твердофазных реакций.

Эффект поверхностной реакционной диффузии. Другим ярким примером твердофазных электроповерхностных процессов является поверхностная реакционная диффузия в электрическом поле. В ряде экспериментов по моделированию реакций синтеза молибдатов и вольфраматов было замечено, что продукт реакции формируется как в месте прямого контакта подложки и диффузанта (толщина слоя l), так и вне его – на открытой боковой поверхности подложки, выполненной в форме бруска или диска. Длина "бокового" поверхностного слоя (l_s) для некоторых реакций достигала 4000 мкм (рис. 5, 6), в сотни раз превосходя традиционно исследуемую характеристику l. Это явление было названо нами поверхностной реакционной диффузией (ПРД) [4]. Некоторые результаты и подробная методика изучения ПРД опубликованы в [4, 14].

При изучении ПРД была обнаружена следующая неожиданная закономерность. Распространение диффузанта (MoO_3 или WO_3) по поверхности подложки резко замедляется при достижении определенного, характерного для каждой системы значения l_s (далее l_s^m). После этого скорость становится настолько малой, что при дальнейшем отжиге в течение 10–20 ч изменение l_s либо не фиксируется, либо l_s меняется незначительно (на 1–2%, рис. 5). Поэтому можно считать параметр l_s^m характерным для каждой изученной системы. Именно эти значения приведены в табл. 1. При

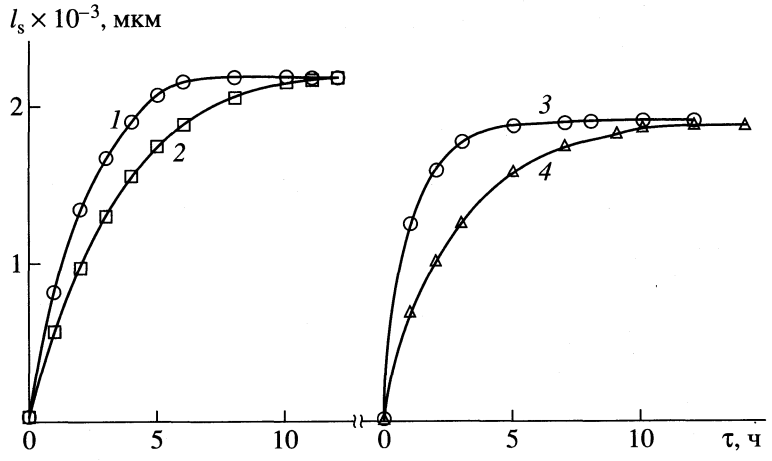


Рис. 5. Кинетика формирования поверхностного слоя на подложках ZnO (*1*, *2*) и CoO (*3*, *4*) при их реакции с брикетами WO_3 при 850 (*2*, *4*) и 900°C (*1*, *3*).

расчете значения l_s^m/l использовали значение толщины слоя в месте контакта брикетов l, измеренное к моменту достижения l_s^m.

Другое важное наблюдение – кинетика продвижения фронта ПРД вдоль поверхности подложки подчиняется параболическому временному закону (при $\tau < \tau^m$, где τ^m – время, при котором достигается l_s^m). Наконец, не менее неожиданно, что при изменении температуры эксперимента на 50–150 K величина l_s^m не изменяется, меняется лишь время, за которое она достигается (рис. 5). В то же время видно, что текущие значения l_s зависят от температуры, как и любой кинетический параметр активационного процесса. Отмеченные черты ПРД напоминают поведение капли жидкости, ограниченно растекающейся по поверхности твердой подложки при условии, что соотношение межфазных энергий фаз (коэффициент растекания) несущественно меняется с температурой.

Наиболее интересны и важны данные *о влиянии электрического поля на ПРД*. Некоторые зависимости $l_s = f(U)$ показаны на рис. 6. Как видно, электрическое поле существенно и немонотонно влияет на эффект ПРД. Отметим, что для реакций синтеза $CoMoO_4$, $NiMoO_4$, $CdWO_4$ зависимости $l_s = f(U)$ по форме аналогичны полученным ранее зависимостям l, $\Delta m = f(U)$ [2–4]. Экспериментально показано, что убыль массы летучего оксида (WO_3, MoO_3) при отжиге в электрическом поле и в его отсутствие практически одинакова, т.е. электрическое поле не влияет на летучесть оксидов, которая, в свою очередь, не является причиной ПРД.

Принципиально важен разный ход кривых $l_s = f(U)$ для различных реакций (рис. 6), что, по нашему мнению, вызвано различиями в изменении межфазной энергии границ при их заряжении в электрическом поле, различии тока утечки через граничный двухслойный конденсатор, определяющемся величиной и характером проводимости фаз в контакте – исходных и промежуточных, возникающих в ходе взаимодействия (см. ниже).

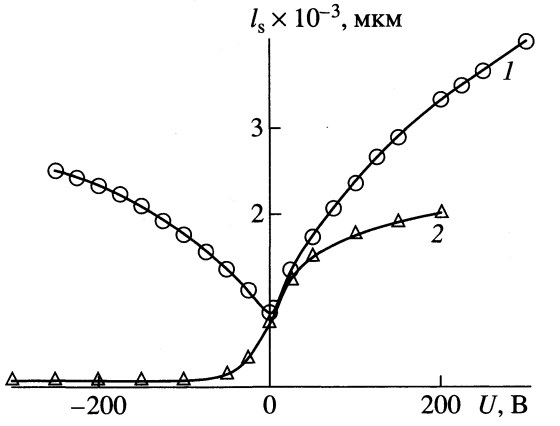


Рис. 6. Влияние внешней поляризации на поверхностную реакционную диффузию при реакции брикетов CdO (*1*) и NiO (*2*) с MoO_3, 600°C, 5 ч.

Итак, обнаружение и исследование эффекта ПРД дополнительно показало определяющую роль поверхностного переноса и преимущественное влияние электрического поля именно на поток поверхностной диффузии.

Индуцированное полем течение оксидов в нереакционных системах имеет место во всех процессах с участием упомянутых выше ковалентно-ионных оксидов, но наиболее ярко оно проявляется и изучено для втягивания (течения) WO_3 в керамику $CaWO_4$ [4, 15, 17]. Соединение $CaWO_4$ конгруэнтно плавится при 1585, WO_3 – при 1473°C (при повышенном давлении). Система $CaWO_4$–WO_3 известна как эвтектическая. Температура эвтектики 1135 ± ± 5°C, ее состав 50 мол. % $CaWO_4$ и 50 мол. % WO_3 (25 мол. % CaO, 75 мол. % WO_3).

По высокотемпературным транспортным свойствам $CaWO_4$ может быть охарактеризован как диэлектрик (для монокристаллов $\sigma \approx 4 \times 10^{-7}$ См см$^{-1}$ при 900°C), WO_3 – полупроводник *n*-типа [15–17]; электропроводность керамики относительно высока: $\sigma \approx 5 \times 10^{-1}$ См см$^{-1}$ при 900°C. Пропускание тока через ячейку

$$(-)Pt|WO_3|CaWO_4|WO_3|Pt(+) \qquad (14)$$

Таблица 1. Соотношение l_s^m/l для различных реакционных систем

Система	l_s^m, мкм	l_s^m/l	τ^m, ч	t, °C	Диффузант
CdO–MoO_3	2000	100	30	600	MoO_3
NiO–MoO_3	2000	180	20	600	MoO_3
Co_3O_4–MoO_3	2000	30	12	600	MoO_3
CoO–WO_3	1900	100	6	900	WO_3
Pb_2MoO_5–MoO_3	800	1.6	12	600	MoO_3
Ca_3WO_6–WO_3	60	2	2	900	WO_3

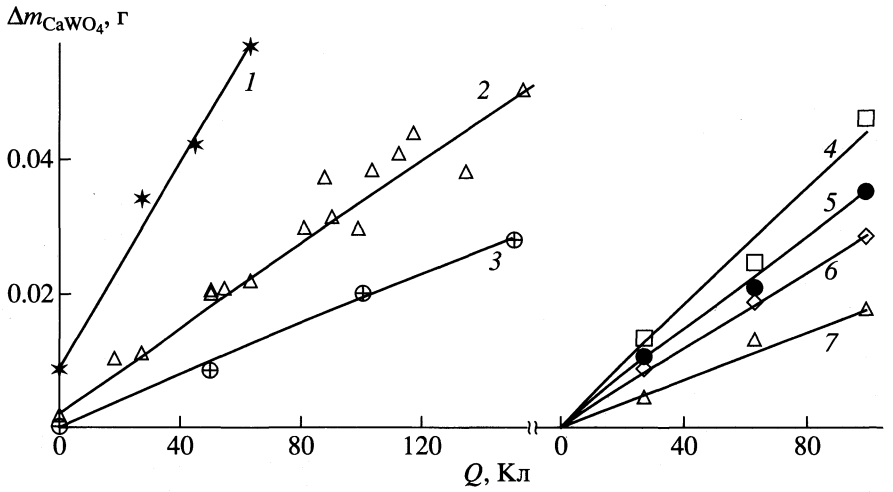


Рис. 7. Зависимости количества WO_3, втянутого в керамику $CaWO_4$, от количества электричества для образцов с различной предысторией (*1* – осаждение из растворов $CaCl_2$ и $(NH_4)_2WO_4$, *2* – синтез по керамической технологии из оксидов, *3* – измельчение монокристалла $CaWO_4$) и пористостью (*4* – 0.25, *5* – 0.20, *6* – 0.15, *7* – 0.12) при 900°C, ток через ячейку I = 1.25 мА.

при температуре выше 800°C (на 330 K ниже эвтектической) вызывает втягивание и распространение WO_3 из катодного брикета вглубь керамики $CaWO_4$

$$(-)Pt|WO_3 \underset{WO_3\rightarrow}{|} CaWO_4|WO_3|Pt(+). \qquad (15)$$

В виде отдельной фазы WO_3 заполняет внутреннюю поверхность керамики (РФА), а фронт выделения постепенно двигается в направлении (+)-электрода. В результате образуется двухфазный композит, состоящий из $CaWO_4$ и WO_3. Масса катодного брикета оксида вольфрама (WO_3^-) в ходе процесса уменьшается, масса брикета $CaWO_4$ увеличивается на ту же величину. Масса анодного $WO_3^{\oplus}$-брикета практически не меняется.

Пропитанная часть керамики (композит) имеет интенсивный зеленый цвет и потому легко различима визуально. В то же время согласно данным рентгеновской электронной микроскопии (РЭМ), слой, пропитанный WO_3, имеет слабый контраст по отношению к матрице. Этот факт свидетельствует о том, что в композите, полученном втягиванием в электрическом поле, WO_3 диспергирован, распределен тонким слоем по поверхности зерен $CaWO_4$. Оценки, сделанные на основе данных изменения массы матрицы, показывают, что среднее содержание WO_3 в пропитанном слое не превышает 15 мол. % WO_3. Явление не имеет аналогов в твердофазных системах и в то же время, по крайней мере, внешне напоминает электроосмотическую миграцию в классических коллоидных системах типа жидкость – твердое.

Необычность процесса подчеркивает и другая его черта – обратимость: если брикет композита $\{WO_3/CaWO_4\}$ подвергать электролизу в ячейке

$$(-)Pt|\{WO_3/CaWO_4\}\underset{WO_3\rightarrow}{}|Pt(+), \qquad (16)$$

то происходит электроочистка композита: WO_3 постепенно уходит из $(WO_3/CaWO_4)$, начиная с межзеренных границ прикатодного пространства композита, и сегрегирует в прианодной области. Очевидно, что как в прямом (15), так и в обратном (16) процессах поведение WO_3 внешне соответствует его переносу в "анионной" форме.

Электроповерхностный перенос WO_3 генетически присущ данной системе, независимо от метода получения керамики-подложки $CaWO_4$ [15, 16]. Этот вывод сделан на основе однотипности картины (рис. 7), наблюдавшейся при использовании в ячейке (14) керамики, спеченной (1050°C, 9 ч) из порошков $CaWO_4$, полученных различными методами: $CaWO_4^p$ – осаждение из растворов $CaCl_2$ и $(NH_4)_2WO_4$; $CaWO_4^к$ – синтез по керамической технологии из оксидов; $CaWO_4^м$ – измельчение монокристалла $CaWO_4$. Однако скорость втягивания в подложки с различной предысторией существенно различается – активность подложек растет в ряду:

$$CaWO_4^м \longrightarrow CaWO_4^к \longrightarrow CaWO_4^p. \qquad (17)$$

Принципиально важно, что определенное количество WO_3 проникает на внутреннюю поверхность $CaWO_4$ и самопроизвольно, без пропускания тока. В этом случае активность подложек также растет в ряду (17). Так, в самопроизволь-

ном процессе WO_3 за 10 ч распространяется по всему объему $CaWO_4^p$, толщиной 2 мм, равномерно меняя окраску излома керамического брикета; для $CaWO_4^к$ и $CaWO_4^м$ бестоковое втягивание затрагивало только приповерхностную область. В то же время предыстория и содержание примесей в WO_3 (параллельные опыты проведены с WO_3 квалификации "ч.д.а", "х.ч." и "ос.ч. 17–3") в пределах экспериментальной погрешности не влияют на скорость спонтанного или индуцированного полем втягивания.

Данные рис. 7 показывают, что при постоянной силе тока, текущего через ячейку, зависимость $\Delta m(\tau)_I$, где $\Delta m = m_i - m_0$ (m_i – масса WO_3, перенесенного вглубь керамики $CaWO_4$ за время τ в поляризационных условиях; m_0 – масса WO_3, перенесенного вглубь керамики $CaWO_4$ в отсутствие поляризации), близка к линейной

$$\Delta m = K\tau. \qquad (18)$$

Это же относится и к зависимостям глубины проникновения $l(\tau)_I$, $l(Q)_I$.

Поверхностный характер процесса иллюстрируется увеличением его скорости ($v = \Delta m/\tau$) с ростом пористости брикетов $CaWO_4^к$ (рис. 7). Поскольку величина пористости (P) определяет площадь поперечного сечения брикета, доступную для поверхностного проникновения, то логично рассчитать скорость, нормированную к величине пористости ($v^* = v/P$). Оказалось, что в пределах погрешности значение v^* действительно не зависит от P и постоянно $\{v^* = (2.3 \pm 0.3) \times 10^{-6}$ г/с$\}$ для всех опытов с подложками $CaWO_4^к$.

Влияние температуры на скорость процесса изучали в интервале 800–1000°C (рис. 8) и обнаружили, что скорость втягивания (при Q = const) возрастает в ~6 раз. Данный результат исключительно важен, поскольку показывает, что при повышении температуры явление не вырождается, не происходит выравнивания поверхностных и объемных свойств системы. Переходя к константе с размерностью $\{$г c^{-1} $A^{-1}\}$, получили зависимость, иллюстрирующую активационный характер электростимулированного переноса WO_3

$$k = 1.6 \times 10^{-2} \exp[-(110 \pm 4 \text{ кДж/моль})/RT]. \qquad (19)$$

Влияние состава газовой атмосферы – активности паров воды и кислорода [17]. Варьирование парциального давления паров воды ($a_{H_2O} = 10^{-7}$–0.2) не приводит к изменению скорости процесса в пределах погрешности эксперимента. Данный результат важен для понимания путей миграции WO_3 в исследуемом явлении. Он показывает малую роль сублимации и переноса WO_3 через газовую фазу, поскольку известно, что они увеличиваются с ростом a_{H_2O} вследствие процесса [21]

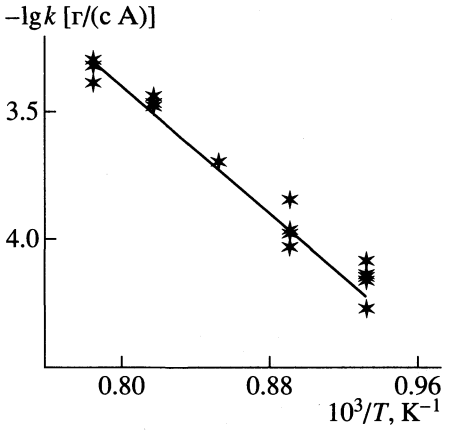


Рис. 8. Температурная зависимость константы скорости переноса WO_3 в керамику $CaWO_4$.

$$WO_3(\text{тв.}) + 2H_2O(\text{г}) \rightleftharpoons WO_2(OH)_2(\text{г}). \qquad (20)$$

К аналогичному выводу пришли и после эксперимента, в котором катодный брикет WO_3 и брикет $CaWO_4$ были намеренно разделены платиновой проволочкой толщиной в несколько микрон

$$(-)Pt|WO_3|^{\circ}_{\circ}Pt|CaWO_4^к|WO_3|Pt(+), \qquad (21)$$

поскольку в результате скорость массопереноса WO_3 в керамику $CaWO_4$ уменьшилась на два порядка.

В интервале $a_{O_2} = 10^{-5}$–0.21 скорость переноса WO_3, определенная по данным изменения массы и глубины проникновения, увеличивалась с ростом a_{O_2} по закону

$$v \sim a_{O_2}^{1/4}. \qquad (22)$$

Трактовка этой зависимости следует из представлений, изложенных в [22]: подвижность комплексов, в составе которых происходит перенос WO_3 через электролитическую адсорбционную поверхностную фазу CW-s (см. ниже), увеличивается с ростом концентрации дырок – неосновных электронных носителей.

Состав и свойства композитной системы $\{WO_3/CaWO_4\}$, возникающей в ходе диспергирования и распространения WO_3 по внутренней поверхности керамики $CaWO_4$, изучили методом ЭСХА. Состав поверхности брикетов $CaWO_4$ до и после опытов по втягиванию WO_3 по ЭСХА-данным приведен в табл. 2. Во-первых, поверхность всех брикетов, независимо от условий получения $CaWO_4$, изначально обогащена по содержанию W (обеднена по содержанию Ca). Степень обогаще-

Таблица 2. Данные ЭСХА-исследования поверхности

№	Образец	t, °C	τ, ч	$\gamma \pm 0.05$
1	$CaWO_4^p$	1050	9	1.6
2	$CaWO_4^к$	900	9	1.6
3	$CaWO_4^к$ после контакта с WO_3 ($Q = 0$)	900	24	2.1
4	$CaWO_4^к$ (катодная сторона после контакта с WO_3, $Q = 63$ Кл)	900	14	2.0
5	Образец 4, после последовательного сошлифовывания 30, 100, 250 мкм с катодной стороны			1.9–2.0

Обозначения: t и τ – температура и время отжига, $\gamma = W/Ca$ – атомное отношение.

ния возрастает после контакта с WO_3 (Образцы 3 и 4 – поверхности композита, полученного в результате самопроизвольного и "полевого" проникновения WO_3 соответственно). Состав внутренней поверхности композита на глубине до 250 мкм близок к $W/Ca \approx 2$ (образец 5). Во-вторых, отметим, что для всех изученных образцов ($CaWO_4$, $\{CaWO_4/WO_3\}$, WO_3^- и $WO_3^{\oplus}$) не замечено изменения степени окисления вольфрама (W^{6+}).

Высокотемпературный электроперенос изучили на композитных образцах, полученных закачкой WO_3 в керамику $CaWO_4$ с различной предысторией в электрическом поле, а также на образцах системы $CaWO_4$–WO_3, приготовленных из данных веществ по керамической технологии. Основные измерения провели на двухфазных композитах состава

$$\{(100 - x)CaWO_4 - xWO_3\}, \quad x \le 57.1 \text{ мол. \%}, \quad (23)$$

которые получили спеканием смесей $CaWO_4^к$ и WO_3, взятых в соответствующих пропорциях (далее состав композитов будем записывать в виде $CaWO_4 \cdot xWO_3$, где x – мол. % WO_3).

В ячейках (14) изучили перенос WO_3 в двухфазные композиты (23) в зависимости от состава последних. С увеличением содержания WO_3 в композите в интервале $x = 0$–10, скорость переноса возрастает в 1.5 раза, а затем постепенно уменьшается, так что при $x \approx 50$ перенос WO_3 практически полностью прекращается.

Температурные зависимости электропроводности. Электропроводность $CaWO_4^м$ на два порядка меньше электропроводности керамики $CaWO_4^к$. В высокотемпературной области (880–920°C) энергия активации проводимости $CaWO_4^м$ (1.34 эВ) в ~2 раза выше, чем для керамики $CaWO_4^к$ (0.68 эВ). При переходе от $CaWO_4^к$ к составу с $x = 33$ величина σ увеличивается не более, чем в 3 раза, затем резко растет, увеличиваясь на три порядка для состава $x = 57$. Начиная с этого состава, форма зависимостей $\lg\sigma(T^{-1})$ композитов $CaWO_4 \cdot xWO_3$, начинает приближаться к таковой для фазы WO_3 [23].

Природа проводимости композитов. Применение метода ЭДС качественно показало значительный вклад ионной составляющей, но не дало надежных результатов по соотношению ионной и электронной проводимостей. Это связано с довольно высокой пористостью керамики и недостаточной обратимостью Pt-газодиффузионных электродов, контактирующих с поверхностной фазой, покрывающей зерна композита. Поэтому для оценки вклада ионной проводимости использовали известный прием [24], заключающийся в анализе зависимостей

$$\sigma = \sigma_{ион} + K a_{O_2}^{1/m}. \quad (24)$$

Зависимость $\sigma(a_{O_2})_T$ к изучили в интервале $a_{O_2} = 10^{-5}$–0.21. Как оказалось, электропроводность керамики $CaWO_4^к$ не зависит от активности кислорода. С увеличением содержания WO_3 в композите (23) до $x = 30$ мол. % наклон зависимостей $\sigma(a_{O_2})_T$ также близок к нулю:

$$\sigma \sim a_{O_2}^0. \quad (25)$$

На основании этих данных сделан вывод о преобладании в указанной области составов ионной проводимости, поскольку зависимость (24) присуща фазам с преобладающей ионной проводимостью [24]. Далее при увеличении x происходит переход к доминирующей электронной проводимости. Состав с $x = 33$ является граничным между областями с преобладающей ионной и электронной проводимостью: для этого состава показатель $1/m$ зависит от температуры, постепенно меняясь от –1/12 до –1/6. Проводимость композитов (22) с $x \ge 33$ является электронной – для этих составов наблюдается одинаковая зависимость $\sigma \sim a_{O_2}^{-1/6}$, типичная для монофазного WO_3.

Данные о величине и характере проводимости приведены на рис. 9 [24]. Здесь показаны поля, соответствующие различному характеру проводимости. Таким образом, при поверхностном диспергировании полупроводника WO_3 по поверхности диэлектрика $CaWO_4$ происходит образование ионно-проводящего композита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обсуждение представленных данных предполагает анализ множества различных аспектов природы и механизма наблюдаемых явлений. Мы полагаем, что единой основой для анализа является четкая локализация процессов на межфазных поверхностях различного типа. Рассмотрим основные аспекты анализа.

– Почему именно в системах с участием оксидов Mo, W, V и Bi столь велика роль поверхностного переноса и образования поверхностных фаз?

– В чем суть качественного изменения природы приповерхностных областей?

– Каковы природа, состав, строение, области существования и свойства поверхностных фаз, обеспечивающих перенос оксидов и определяющих свойства композитных систем.

– Каковы движущие силы и механизм течения оксидов по внутренней поверхности керамики в отсутствие химического взаимодействия?

– Где пролегают маршруты миграции и диффузии в образованных распределенных системах?

– Какова природа новых, дополнительных движущих сил, возникающих в данных системах при воздействии электрического поля; что приводит к изменению химизма реакций при действии относительно слабых полей?

1. Ответ на первый вопрос кроется в ряде особенностей структурных и энергетических свойств MoO_3 и WO_3 [19, 20]. Во-первых, укажем на их склонность к твердофазному смачиванию и формированию связных реакционных зон как следствие их низкой поверхностной энергии (α) [20]. Низкая величина α, относительно высокая упругость пара, невысокая энергия сублимации и ее конгруэнтный характер способствуют быстрой поверхностной миграции по типу развертывающегося ковра или через приповерхностный двумерный газ (перекати-поле). Именно указанные особенности приводят к высокой реакционной способности данных оксидов при относительно низких температурах и легкости образования лабильных поверхностных фаз и соединений. Эти соединения имеют преимущественно солеподобное строение с прочными и одновременно подвижными (благодаря особым кооперативным формам миграции) ковалентно-ионными тетраэдрами $\{BO_4\}$.

В [19] обоснована специфичность подобных механизмов диффузии и миграции именно в приповерхностных слоях поликристаллов, внутренняя поверхность которых спонтанно покрывается мобильным оксидом. Однако распространение оксидов с низкой поверхностной энергией в данных системах, безусловно, сопровождается поверхностным химическим взаимодействием, продуктом которого являются поверхностные химические образования, устойчивые только под действием силового поля поверхности и неспособные существовать в виде объемных фаз в условиях высокотемпературного безводного эксперимента (и потому отсутствующие на равновесных фазовых диаграммах). Свидетельством образования подобных фаз являются данные табл. 2, результаты исследования явления ПРД (см. выше), а также данные высокотемпературного РФА, импедансной спектроскопии и дифференциально-термического анализа (ДТА), полученные в [25]. Наконец, едва ли не самым сильным аргументом в пользу развиваемой гипотезы является образование ионно-проводящего композита при поверхностном взаимодействии диэлектрика $CaWO_4$ и полупроводника WO_3.

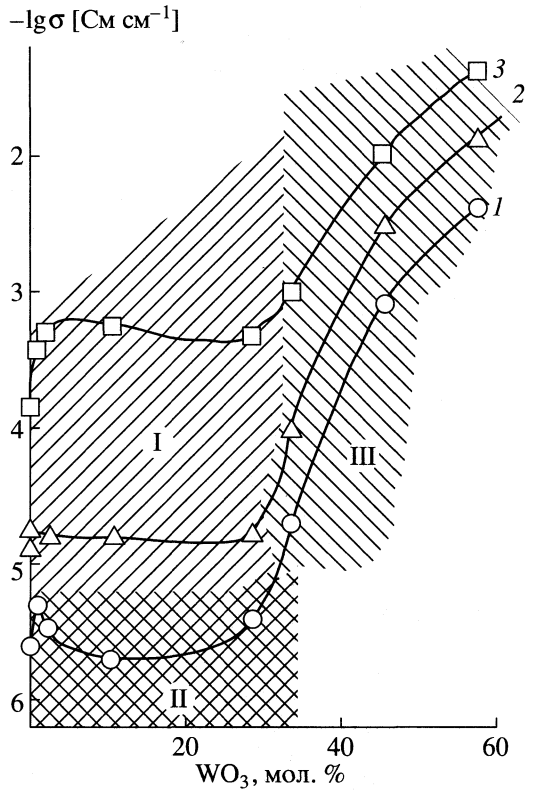


Рис. 9. Зависимости величины и характера проводимости композитов системы $CaWO_4/WO_3$ от содержания WO_3 в $CaWO_4 \cdot xWO_3$ при 700(*1*), 800(*2*) и 1000°C; области: I – электролитическая, II – смешанной проводимости, III – электронной проводимости.

Сам факт образования подобных соединений хорошо известен в химии нанесенных катализаторов. Однако данные, приведенные выше, позволяют выделить определенные новые аспекты генезиса, состава и свойств поверхностных фаз. Можно полагать, что их состав подчиняется обычным стехиометрическим законам, но *T*–*x*-область существования и термодинамическая устойчивость сильно зависят от внешних условий. В частности, те поверхностные фазы, с которыми мы имеем де-

ло в наших системах, устойчивы только при высоких температурах. Именно потому результаты рентгеновского спектрального микроанализа РФА, ЭСХА, КР (зафиксировавшие только фазы диффузанта и подложки, например, $CaWO_4$ и WO_3) следует относить не к температуре эксперимента, а к температуре анализа. Другими словами, они отражают брутто-состав продуктов распада поверхностных фаз, происшедшего при охлаждении (закалке) образцов. Отметим, что наблюдаемое, довольно типичное для поверхности атомное соотношение $Mo(W)/Me^{II} \approx 2$, может указывать на образование фаз типа димолибдатов (вольфраматов), например, $Me^{II}_2W_2O_7$ или гептасоединений типа $Me^{II}_3W_7O_{24}$. Стабильные фазы первого типа известны для систем $MgO–MoO_3$; фазы с анионными комплексами $[W(Mo)_7O_{24}]^{6-}$ типичны в химии изополисоединений V, Mo и W.

2. Принципиально новое – особые транспортные свойства систем, содержащих поверхностные пленки данных фаз – появление этих пленок приводит к радикальному усложнению транспортной ситуации за счет возникновения новых маршрутов переноса заряда и массы [19]. Так, если компонент B обладает низкой удельной поверхностной энергией (α) и способен в ходе реакции

$$A + B \longrightarrow AB \qquad (26)$$

быстро распространяться по внутренней поверхности продукта AB образуя при этом поверхностное соединение с условным составом AB-s

$$AB + B \longrightarrow AB\text{-}s, \qquad (27)$$

то в ходе реакции (26) или "безреакционного" втягивания B на внутреннюю поверхность керамики AB, возникает связно-дисперсная, перколляционная (распределенная) система максвелловского типа. Для перечисленных ситуаций строение приграничных областей можно отобразить следующими упрощенными схемами:

$$A|AB|AB\text{-}s|\text{газ} \qquad (28)$$

или

$$A|AB|AB\text{-}s|AB \qquad (29)$$

в случае реакции типа (26) и

$$AB|AB\text{-}s|\text{газ} \qquad (30)$$

или

$$AB|AB\text{-}s|AB, \qquad (31)$$

при образовании поверхностных фаз при распределении B по керамике AB. Схемы (28) и (30) отвечают ситуации, реализующейся на внешней или внутренней поверхности при значительной открытой пористости керамической подложки. Схемы (29) и (31) реализуются при преобладании межкристаллитного (межзеренного) переноса B по границам зерен плотной керамической подложки, соединенных прослойкой AB-s. Именно доминирование переноса вдоль границы подложки с газом (28), (30), возможно, приводит к росту скорости и влияния поля с увеличением пористости подложки. Напротив, следствием преобладания маршрутов (29) и (31) может быть противоположная зависимость (рис. 1, 2).

Толщина пленки поверхностного соединения AB-s зависит от многих параметров системы и процесса. Можно полагать, что она минимальна для образцов керамики с номинально стехиометрическим (брутто) составом. В этом плане показательны ЭСХА-данные для $CaWO^{к}_4$, полученного твердофазным синтезом (табл. 2). Из этих результатов следует, что в ходе синтеза и спекания поверхность $CaWO_4$ спонтанно обогащается WO_3, т.е. поверхностная микрогетерогенность керамики присуща данным системам и энергетически выгодна благодаря снижению поверхностного вклада в общую энергию Гиббса. В искусственно полученных двухфазных композитах той же системы максимальная толщина пленки поверхностной фазы, условно обозначенной как CW-s, согласно оценкам, сделанным в [25], достигает 100 нм. Близкие оценки получены нами ранее для пленок, образованных при спонтанном или "полевом" распространении MoO_3 и WO_3 по поверхности монокристаллов $PbMoO_4$, Al_2O_3, $ZnWO_4$ и $CdWO_4$ [4, 6].

3. Анализируя поверхностные аспекты, уместно остановиться на своеобразных "размерных" эффектах, подробно описанных в [6]. Было замечено, что на керамических подложках оксидов NiO, Co_3O_4 и CdO, имевших относительно малый размер зерен (1–5 мкм), после реакции с MoO_3 образовывались зерна молибдата, имевшие на порядок бóльшие размеры. Обратную картину (на порядок и более меньший размер зерен продукта, чем зерен подложки) наблюдали при образовании $PbMoO_4$ на Pb_2MoO_5 и $CaWO_4$ на Ca_3WO_6. Естественно предполагать, что в ходе самопроизвольно протекающей реакции образуются зерна продукта с размерами, обеспечивающими минимизацию общей поверхностной энергии системы. С этой точки зрения, образование мелкокристаллического продукта (дробление зерна подложки) увеличивает поверхностный энергетический вклад и потому термодинамически нецелесообразно. Однако данная ситуация вполне разумна в случае, если мелкокристаллические зерна продукта покрыты пленкой компонента B или поверхностной фазы AB-s с низкой удельной поверхностной энергией (α_B, $\alpha_{AB\text{-}s} \ll \alpha_A$). Для твердофазных систем подобные идеи впервые были развиты Архаровым [26], показавшим, что обогащение зерен поверхности компоненты с низкой величиной α делает собирательную рекристаллизацию при спекании энергетически невыгодной или сдвига-

ет ее реализацию в область более высоких температур.

С другой стороны, дробление зерна подложки при ее преобразовании в мелкокристаллический продукт может быть следствием проявления твердофазного эффекта Ребиндера – адсорбционного понижения прочности при проникновении фазы B или AB-s с низкой величиной α по дислокациям и границам мозаичных блоков зерен подложки A или продукта AB. В то же время следует указать и на возможность реализации обратной тенденции: поверхностная пленка фазы AB-s при минимальной ее толщине может играть роль своеобразного "флюидного", сшивающего агента, который способствует взаимной ориентации мелких зерен легко сопрягаемыми и сращиваемыми гранями. Она же может служить транспортной средой, обеспечивающей перенос вещества с мелких зерен на более крупные зерна. В обоих случаях рост последних будет ускоряться.

4. С учетом поверхностного характера переноса и реакций основными являются следующие маршруты переноса заряда и массы (в скобках указаны символы проводимостей и коэффициентов диффузии):

перенос по границе "AB|AB-s" ($D_{гр}^{(1)}$, $\sigma_{гр}^{(1)}$), (32)

перенос по объему фазы "AB-s" ($D_{об}^{(1)}$, $\sigma_{об}^{(1)}$), (33)

перенос по границе "AB-s|газ" ($D_{гр}^{(2)}$, $\sigma_{гр}^{(2)}$), (34)

перенос по границе "B|AB-s" ($D_{гр}^{(3)}$, $\sigma_{гр}^{(3)}$). (35)

Величина и вклад каждого из потоков зависит от многих параметров (природа и структура подложки и диффузанта, их морфология, степень связности и толщина поверхностных фазовых пленок и др.). Поэтому не так просто выделить основной путь переноса для каждого конкретного случая. Так, на первый взгляд, основная роль при ПРД принадлежит маршруту (34). Однако наблюдаемое "вытягивание" слоя продукта вдоль поверхности "A|газ" может происходить и при переносе по маршруту (32) или даже (33). Из изложенного следует, что транспортная ситуация в подобных распределенных системах сложна для анализа, а тем более для экспериментального определения парциальных транспортных коэффициентов. В частности, трудно представить схему гипотетического эксперимента, который позволил бы непосредственно определить любой из коэффициентов, перечисленных в (31)–(34) и, особенно $D_{об}^{(1)}$ и $\sigma_{об}^{(1)}$. Важно, что подобная ситуация, вероятно, типична для твердофазных коллоидов – нанокерамик и нанокомпозитов. Здесь вследствие малых размеров зерен, значительной доли объема, занятого межзеренными границами, и малых времен релаксации, вероятно, исчезает различие между объемными, граничными и поверхностными свойствами.

Тем не менее, определенные оценки могут быть сделаны. Так, величину $D_{гр}^{(2)}$, можно оценить, используя типичные данные по кинетике ПРД (рис. 5, 6, табл. 1):

$$D_{гр}^{(2)} \approx D_{ПРД} = l_s^2/2\tau \approx D_{гр}^{(2)}, \qquad (36)$$

откуда получим $D_{гр}^{(2)} \le 10^{-5}$ см^2/с при 600°C. Коэффициент $D_{об}^{(1)}$ или $D_{гр}^{(2)}$ может быть оценен из данных о спонтанной твердофазной пропитке керамики $CaWO_4$ фазой WO_3. В частности, для керамики $CaWO_4^p$ и $CaWO_4^k$ указанные коэффициенты (900°C), оцененные по формуле (36), достигают 10^{-6}–10^{-5} см^2/с. Учитывая, что данные коэффициенты реализуются в процессах, сопровождающихся переносом макроскопических количеств диффузанта (в отличие от "истинной" поверхностной диффузии), следует признать их близость к параметрам переноса в расплавах или в суперионных проводниках. Это сравнение дополнительно подчеркивает особые свойства поверхностных фаз, образующихся в изучаемых системах.

5. Перейдем к обсуждению природы новых, дополнительных движущих сил, возникающих в данных системах при воздействии электрического поля и приводящих к реализации необычных реакционных и транспортных процессов. Основное внимание уделим анализу механизма индуцированного полем течения оксидов в нереакционных системах (на примере процессов в системе $CaWO_4|WO_3$ см. выше), затем кратко прокомментируем основные черты механизма и других описанных выше явлений. Очевидно, что модель механизма процесса должна учитывать как термодинамический, так и кинетический аспекты явления.

Детальный анализ, выполненный в [16], показал, что ни одна из моделей, базирующихся на механизме доминирующего сквозного переноса ионов Ca^{2+} или {W–O}-комплексов, простейшими из которых являются $\{WO_4\}^{2-}$, не соответствуют даже внешней, качественной картине явления, отображенной схемами (15) и (16). Поэтому возможен другой подход, согласно которому, аномальные реакционные и транспортные процессы следует рассматривать не как обычную миграцию в поле, а как процессы, индуцированные электрическим полем.

Модель твердофазной электрокапиллярности постулирует основную роль термодинамического аспекта электроповерхностных явлений. Базовые посылки модели таковы:

(а) В результате процесса типа (26) на границе $CaWO_4|WO_3$ образуется поверхностная фаза с до-

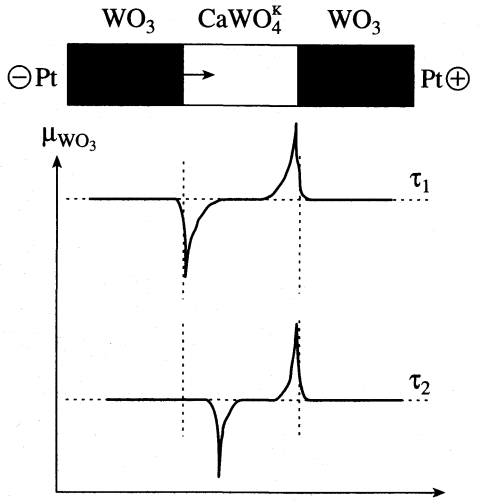


Рис. 10. Схема, иллюстрирующая модель твердофазной электрокапиллярности при переносе WO_3 в керамику $CaWO_4$ ($\tau_2 > \tau_1$).

минирующей ионной проводимостью, состав которой условно обозначен как CW-s. Резкое различие величины и характера проводимости фаз CW-s и $CaWO_4$ приводит к формированию на их границе двойного электрического слоя (*dl*), одна обкладка которого находится в "CW-s-электролите", другая – в полупроводящем электроде (WO_3).

(б) В системах с заряженными частицами межфазная энергия границы "электрод/электролит" зависит от скачка потенциала φ на границе (явление электрокапиллярности). Согласно уравнению Липпмана,

$$d\alpha = -qd\varphi, \qquad (37)$$

где q – удельный поверхностный заряд, α – удельная поверхностная энергия. Уравнение (37) может быть интерпретировано следующим образом: упругая энергия заряжения границы переходит в поверхностную химическую энергию. Тогда, рассматривая α как поверхностную энергию Гиббса, можно записать (p, T = const):

$$\alpha = \Sigma\mu_i^s n_i, \qquad (38)$$

где

$$\mu_i^s = (\partial\alpha/\partial n_i)_{p,T,n_j}. \qquad (39)$$

Здесь μ_i^s и n_i – химический поверхностный потенциал и число молей i-го компонента соответственно. Из уравнений (37)–(39) следует, что как межфазная энергия, так и химический потенциал поверхностного компонента могут меняться при наложении разности электрических потенциалов. Это может приводить к ряду важных следствий. Известно, что движущая сила спонтанного втягивания WO_3 вглубь керамики $CaWO_4$ (которое сопровождается одновременным образованием фазы CW-s) может быть выражена как [3, 4, 15, 20]

$$\Delta G_s = \alpha_{CW\text{-}s} + \alpha_{CW\text{-}s/CaWO_4} - \alpha_{CaWO_4}. \qquad (40)$$

Если $\alpha_k = f(\varphi)$, то величины и соотношение межфазных энергий могут меняться, приводя к увеличению химической движущей силы поверхностного переноса WO_3. Таким образом, увеличение ΔG_s может приводить к стимулированному полем втягиванию оксида.

Микроскопическая картина явления электрокапиллярности не всегда очевидна даже в классической ситуации Hg-электрода, погруженного в раствор индифферентного электролита. Если система электрод/электролит состоит из твердых тел, то заметить и интерпретировать механизм эффекта изменения межфазной энергии тем более трудно. Хотя приведенные выше данные указывают на жидкоподобное поведение ионно-проводящей фазы CW-s, тем не менее, имеется ряд затруднений в описании механизма явления с позиций электрокапиллярности: границы WO_3|CW-s и CW-s|$CaWO_4$ не являются идеально-поляризуемыми, через систему течет ток утечки.

Поскольку ячейка (15) симметрична, то можно полагать, что на ее противоположных сторонах идут взаимно обратные процессы. Представляется, что полученные экспериментальные данные указывают на понижение поверхностного химического потенциала WO_3 на левой, отрицательно заряженной поверхности $CaWO_4$, и одновременное его возрастание на противоположной стороне (рис. 10), в результате процесс переноса на левой границе ускоряется, и фронт выделения WO_3 (граница композитной части) начинает продвигаться в направлении анода ячейки. На противоположной, анодной стороне ячейки процесс выделения WO_3 и его внедрение в положительно заряженный WO_3-электрод кинетически заторможен – правая часть керамического брикета $CaWO_4$ не содержит свободный WO_3 вплоть до момента достижения данной границы движущимся фронтом {WO_3|WO_3-s|$CaWO_4$}.

В данной модели течение нейтрального WO_3 вглубь керамики $CaWO_4$, так же как и аномальные явления при синтезе молибдатов и вольфраматов в электрическом поле, представляется процессами, индуцированными электрическим полем. Поэтому анализ экспериментальных данных обнаруживает нефарадеевское поведение процессов.

Модель твердофазной электроосмотической миграции постулирует основную роль кинетического аспекта электроповерхностных явлений. В соответствии с этой моделью, основной маршрут переноса WO_3 (MoO_3) проходит по границе типа "$CaWO_4$|CW-s". Предполагается, что обкладка *dl*, расположенная в фазе CW-s, состоит из двух час-

тей – плотной, с линейным падением потенциала (слой Гельмгольца) и диффузной (слой Гуи). При наложении поля (пропускании тока) подвижные ионы (комплексы), находящиеся в диффузной части, двигаются к противоположно заряженному электроду и форетически увлекают диффузант, перенося его вглубь керамической подложки. В коллоидной химии данное электрохимическое явление называют электроосмосом. Электроосмотическая миграция всегда имеет нефарадеевский характер, поскольку каждая заряженная частица увлекает большое число "молекул" диффузанта. По нашему мнению, именно этот механизм является основным при осуществлении химических реакций с участием ковалентно-ионных оксидов в электрическом поле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Имеющихся экспериментальных данных явно недостаточно для более детального описания механизма и выбора реальных моделей. Однако ряд независимых экспериментальных наблюдений подтверждает предполагаемую нами физическую картину. Так, если перенос диффузанта (WO_3, MoO_3, V_2O_5) происходит вдоль заряженных границ и ускоряется в электрическом поле, то спонтанное распространение WO_3 или MoO_3 (в ходе реакционного или безреакционного процесса), в соответствии с принципом взаимности Онсагера, должно сопровождаться генерацией разности потенциалов. Действительно, при втягивании WO_3 в $CaWO_4$, так же как и в ходе спонтанно протекающих реакций с участием WO_3, MoO_3, V_2O_5 (см. выше), всегда фиксируется потенциал поверхностного распространения $U_т$ [7].

В рамках данной работы мы совершенно не коснулись сходного по картине явления твердофазного распространения и кристаллизации высокотемпературных оксидов In_2O_3, Ga_2O_3, Cr_2O_3 по монокристаллам Al_2O_3 и $ZrO_2(Y_2O_3)$. Экспериментальные данные [27–29] подтверждают предлагаемый механизм описанных новых явлений, а с другой стороны, указывают на их значительную распространенность.

Другой концептуально важный аспект – единство природы и физической картины явлений на межфазных границах в конденсированных системах любого типа (от классических коллоидов до твердофазных неметаллических нанокомпозитов). Именно от приложения развиваемого подхода к системам последнего типа мы ждем качественного скачка как в понимании природы описанных явлений, так и в решении ряда перспективных прикладных задач. Касаясь "коллоидных" аспектов, отметим, что при анализе мы использовали ряд положений теории электроповерхностных явлений. Кроме того, описанные нами эффекты по ряду признаков напоминают явления Ребиндера, самопроизвольного диспергирования и капиллярной сверхпроводимости в коллоидных системах [18]. Вероятно, использование подобных представлений, как и признание образования поверхностных фаз, позволит дать качественно верную картину генезиса композитной (дисперсоидной) ионной проводимости, механизм которой в настоящее время не имеет разумного физико-химического толкования. Следует отметить и связь явлений химической и электрической природы, необычно мощный результат воздействия слабых электрических полей (токов) на диэлектрические объекты.

Автор искренне благодарен коллегам по Уральскому университету Л. Федоровой, А. Крылову, А. Гусевой, Т. Белковой, А. Шарафутдинову, Е. Конышевой, а также многочисленным студентам за помощь в работе.

Автор глубоко признателен профессорам В. Чеботину, М. Перфильеву, В. Кузнецову, Ю. Третьякову, Ю. Костикову, В. Жуковскому, С. Попелю (Россия), И. Ризу (Израиль), Г. Нойзингеру и Г. Шмальцриду (Германия) за внимание и поддержку исследования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 95-03-08997, № 98-03-32606 и № 01-01-33160), программы "Университеты России – фундаментальные исследования" (грант 616), государственной программы "Машины, материалы и технологии будущего", а также гранта № REC-005 фонда "Гражданские исследования и развитие независимых государств бывшего Советского Союза" (CRDF, США).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gleiter H.* // Acta mater. 2000. V. 48. № 1. P. 1.
2. *Нейман А., Крылов А., Кузнецов В.А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 9. С. 2360.
3. *Нейман А.Я., Гусева А.Ф.* // Там же. 1986. Т. 60. № 11. С. 2873.
4. *Нейман А.Я., Гусева А.Ф.* // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 11. С. 1386.
5. *Schmalzried H.* // Chemical Kinetics of Solids. VCH, 1995. 205 p.
6. *Нейман А.Я., Гусева А.Ф.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 1. С. 1.
7. *Neiman A., Guseva A.F., Sharafutdinov A.R.* // Solid State Ionics. 1997. V. 101–103. P. 367.
8. *Neiman A., Barsanov S., Kharlov M.* // Ionic and Mixed Conducting Ceramics II, ECS publications. PV 97-24. Pennington, NJ. 1998. P. 219.
9. *Нейман А., Барсанов С.Ю.* // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 1. С. 50.
10. *Нейман А., Кирпищикова Т.А.* // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 4. С. 511.
11. *Белкова Т., Костиков Ю., Нейман А.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 2. С. 202.

12. *Нейман А., Запасская И., Шарафутдинов А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. 10. С. 1943.
13. *Нейман А., Белкова Т.* // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 9. С. 1082.
14. *Нейман А., Гусева А.* // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 1. С. 38.
15. *Нейман А., Конышева Е.* // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 3. С. 272.
16. *Neiman A., Konisheva E.* // Solid State Ionics. 1998. V. 110. № 1–2. P. 121.
17. *Neiman A., Konsisheva E.* // Ibid. 1999. V. 119. P. 75.
18. *Фридрихсберг Д.А.* // Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.
19. *Neiman A.* // Solid State Ionics. 1996. V. 83. № 2. P. 263.
20. *Knozinger H., Taglauer E.* // Catalysis. 1993. V. 10. P. 1.
21. *Glemser O., Haeseler R.V.* // Z. anorg. allgem. chem. 1963. S. 168.
22. *Нейман А.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 391
23. *Neiman A., Konisheva E.* // Ionic and Mixed Conducting Ceramics II. ECS publications. PV 97-24. Pennington. NJ, 1998. P. 423.
24. *Чеботин В.Н.* Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.
25. *Конышева Е.* Дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург: ИВТЭХ РАН, 1999. 119 с.
26. *Архаров В.И.* // Тр. ин-та физики металлов. 1946. Вып. 8. С. 54.
27. *Нейман А., Шиятова М.В., Карпов С.Г., Костиков Ю.П.* // Поверхность. 1996. № 11. С. 20.
28. *Neiman A.* // Solid State Ionics. 1999. V. 119. P. 49.
29. *Нейман А., Утюмов В.Ю., Карпов С.Г. и др.* // Поверхность. 2000. № 3. С. 52.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2135–2141

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ПРОСТОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ И ГАЗА ТИПА УРАВНЕНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

© 2001 г. А. Б. Каплун, А. Б. Мешалкин

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт теплофизики, Новосибирск

E-mail: kaplun@itp.nsc.ru

Поступила в редакцию 30.06.2000 г.

В рамках феноменологической термодинамики определена предпочтительная структура термического уравнения состояния жидкости и газа. Показано, что уравнение для описания фактора сжимаемости должно содержать слагаемое, зависящее только от плотности вещества. Отмечено, что такой структуре уравнения удовлетворяет уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. Получено модифицированное уравнение состояния типа Ван-дер-Ваальса, содержащее три индивидуальные эмпирические константы. Показано, что предложенное уравнение описывает опытные данные ряда веществ, таких как аргон, диоксид углерода, метан, тетрафторметан, кислород и аммиак в широкой области параметров состояния. Проведено сравнение с другими трехпараметрическими уравнениями.

Несмотря на то, что со времени установления Ван-дер-Ваальсом уравнения состояния жидкости и газа прошло более 125 лет, это уравнение и идеи, в нем заложенные, до сих пор используются для описания термодинамических свойств индивидуальных веществ и растворов. Это уравнение оказало сильнейшее воздействие на развитие физики и физической химии изотропной фазы (см., например, [1, 2]). Уравнение Ван-дер-Ваальса качественно правильно описывает поведение термических свойств жидкости и газа в широкой области изменения параметров состояния, за исключением ближайшей окрестности критической точки жидкость–пар.

Однако уравнение Ван-дер-Ваальса дает лишь качественное описание поведения жидкости и газа. В количественном отношении это уравнение мало пригодно для описания термических свойств даже самых простых веществ, таких как аргон. В литературе имеется много попыток модернизировать, усовершенствовать уравнение состояния Ван-дер-Ваальса (см., например, [3]) с тем, чтобы добиться лучшего согласования усовершенствованных уравнений с экспериментальными данными без потери простоты и наглядности, присущих этому замечательному уравнению. Как правило, эти попытки приводили либо к серьезному усложнению полученных уравнений по сравнению с исходным уравнением, либо к существенному ограничению области применимости.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе сделана попытка в рамках феноменологического подхода получить уравнение, по простоте сопоставимое с уравнением состояния Ван-дер-Ваальса, но существенно лучше согласующееся с экспериментом в количественном отношении.

Известно строгое уравнение термодинамики

$$(\partial U/\partial v)_T = T(\partial p/\partial T)_v - p, \qquad (1)$$

где T – температура, v – удельный объем, p – давление, U – удельная внутренняя энергия.

Это уравнение может быть преобразовано к виду:

$$(\partial U/\partial v)_T = (RT^2/v)(\partial Z/\partial T)_v, \qquad (2)$$

где $Z = pv/(RT)$ – фактор сжимаемости, $R = R_0/\mu$ – газовая постоянная вещества, R_0 – универсальная газовая постоянная, μ – молекулярная масса вещества.

Внутренняя энергия $U(T, v)$ может быть определена из этого уравнения с точностью до некоторой функции температуры (если известно $Z(T, v)$), а фактор сжимаемости $Z(T, v)$ может быть определен с точностью до некоторой функции объема (если известно $U(T, v)$). Действительно, если исходным является термическое уравнение состояния $Z(T, v)$, то

$$U = \int \frac{RT^2}{v}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v dv + C(T) = U_1(T, v) + U_2(T). \qquad (3)$$

При $v \longrightarrow \infty$ система переходит в состояние идеального газа, $U_1 = 0$ и $U_2(T) = U_{ig}(T)$, т.е.

$$U = U_1(T, v) + U_{ig}(T). \qquad (4)$$

В случае бесструктурных частиц (типа аргона) в рамках классической механики U_1 есть не что иное, как потенциальная энергия, $U_{ig}(T)$ – кинетическая энергия системы, и полная энергия запишется следующим образом: $U(T, v) = U_p(T, v) + U_k(T)$.

Если в качестве исходного (известного нам) уравнения взять калорическое уравнение $U = U(T, v)$, то из (2) следует, что

$$Z = \int \frac{v}{RT^2}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dT + \psi(v) = \varphi(T, v) + \psi(v), \quad (5)$$

т.е. если исходить из уравнения для внутренней энергии, то структура уравнения для Z должна быть такова, как она определена (5). Отметим, что даже если бы мы располагали точным, "истинным" уравнением для внутренней энергии, то и в этом случае уравнение для фактора сжимаемости можно было бы найти, используя (2), только с точностью до некоторой функции объема (или плотности). Очевидно, что при $v \longrightarrow \infty$ (состояние идеального газа, внутренняя энергия которого зависит только от температуры и, соответственно $(\partial U/\partial v)_T = 0$) значение $\varphi(T, v) = 0$, а $\psi(v) = 1$. Физический смысл функции $\psi(v)$ будет раскрыт ниже.

Если уравнение вида $Z(T, v) = \varphi(T, v) + \psi(v)$ рассматривать отдельно, вне связи с (2) и (5), то такое уравнение является тривиальным. Любую функцию двух переменных всегда можно представить в виде суммы слагаемых, одно из которых является некоторой функцией двух переменных, а другое слагаемое (или несколько других слагаемых) – функцией одной переменной. В частном случае функция объема $\psi(v)$ в (5) может быть равна нулю. С физической же точки зрения (5) является хорошей подсказкой исследователю, в каком виде надо искать уравнение состояния, если исходить из уравнения для внутренней энергии и строгого термодинамического соотношения (2).

Физический смысл функции $\psi(v)$ в (5) априори нам не известен. Однако даже если бы нам был понятен физический смысл этой функции, то навряд ли можно было бы надеяться на легкое решение вопроса о нахождении конкретного вида этой функции, исходя из "первых принципов". Термодинамика не дает ответа на такой вопрос, а развитие методов статистической физики не привело еще к решению и более простых вопросов в проблеме построения уравнения состояния для реальных веществ. Например, до сих пор не удалось решить вопрос о получении точного уравнения состояния для системы твердых сфер [4].

Поэтому, по крайней мере, на настоящий момент мы вынуждены обращаться к эксперименту (или к табулированным справочным данным) и к простым, но физически обоснованным уравнениям состояния, качественно правильно описывающим термические свойства индивидуальных веществ. Очевидно, что не все известные малопараметрические уравнения состояния имеют в качестве слагаемого функцию объема, как в (5). Например, в уравнении Дитеричи $Z = \frac{v}{v-b}\exp\left(-\frac{a}{vRT}\right)$ функция $\psi(v) = 0$.

Наиболее известным уравнением, удовлетворяющем условию (5), является уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. Ряд других известных малопараметрических уравнений состояния (см., например, [3]), удовлетворяющих условию (5) – уравнения Бертло, Редлиха–Квонга и его различные модификации (Соаве–Редлиха–Квонга, Пенга–Робинсона и др.) – являются, по существу, модификациями уравнения состояния Ван-дер-Ваальса. Некоторые из этих уравнений, например, уравнение Редлиха–Квонга, существенно лучше описывают опытные данные, чем исходное уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. Но зато в уравнении состояния Ван-дер-Ваальса наиболее последовательно реализованы физические представления о поведении термодинамической системы. Это – идеи о межмолекулярном притяжении, приводящем к появлению дополнительного, "внутреннего" давления, равного a/v^2, и о межмолекулярном отталкивании на близком расстоянии, приводящем к представлению о "свободном", доступном для движения молекул объеме $v^* = v - b$. "Свободный" объем v^* меньше полного объема v, предоставленного системе, на величину b, обусловленную конечным размером молекул [1, 2]. Поэтому при выборе уравнения состояния, удовлетворяющего условию (5), наиболее естественно остановиться на уравнении состояния Ван-дер-Ваальса:

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT, \quad (6)$$

где a и b – индивидуальные константы вещества. Тогда

$$Z_{vW}(T, v) = -a/(vRT) + v/(v - b) = \varphi_{vW}(T, v) + \psi_{vW}(v), \quad (7)$$

здесь $\varphi_{vW}(T, v) = -a/(vRT)$, $\psi_{vW}(v) = v/(v - b)$ (нижний индекс vW относится к уравнению состояния Ван-дер-Ваальса).

Из (5) следует, что

$$pv/(RT) - \varphi(T, v) = \psi(v), \quad (8)$$

то есть функция $y(T, v) = Z - \varphi(T, v)$ должна зависеть только от одной переменной – объема – при произвольных параметрах термодинамической системы T и v: $y(T, v) = \psi(v)$. При этом $Z = pv/RT$ вычисляется по опытным (или табличным) данным. Соотношению (8) должно удовлетворять и уравнение Ван-дер-Ваальса, если только слагаемое $\varphi_{vW} = -a/(vRT)$ достаточно правильно отображает поведение реальной системы, т.е. должно быть выполнено

$$pv/(RT) + a/(vRT) = \psi(v). \quad (9)$$

Таблица 1. Физические константы веществ и характеристики массивов данных, использованных в расчетах

Вещество	T_c	p_c	ρ_c	T	P	ρ	R	N	N_T	N_p
Ar [5]	150.86	48.979	0.531	90–500	1–500	1×10^2–1.448	0.20817	253	16	16
CO_2 [8]	304.20	73.83	0.468	220–1000	1–1000	5×10^{-3}–1.25	0.18892	576	28	21
CH_4 [6]	190.77	46.26	0.1635	100–500	0.1–500	4×10^{-3}–0.46	0.518271	174	11	16
CF_4 [7]	227.5	37.45	0.6297	173–473	0.1–200	2×10^{-4}–1.541	0.0944765	120	10	12
O_2 [9]	154.581	50.43	0.4362	60–500	1–500	8×10^{-4}–1.33	0.259835	210	14	15
NH_3 [10]	405.55	113.2	0.235	200–600	1–500	3×10^{-4}–0.75	0.481617	225	15	15

Обозначения: T_c, K; p_c, бар; ρ_c, г/см^3 – критические параметры; T, K; p, бар; ρ, г/см^3 – интервал параметров; R, Дж/(г K) – газовая постоянная; N, N_T, N_p – количество точек, изотерм, изобар соответственно.

Поскольку уравнение Ван-дер-Ваальса плохо описывает опытные данные, в то время как физически идеи, положенные в его основу, являются достаточно обоснованными [2], то можно полагать, что в общем случае функция $\psi(v)$ в (9), оставаясь функцией только одной переменной, не обязательно должна быть равна $\psi_{vW}(v) = v/(v-b)$, как это следует из уравнения Ван-дер-Ваальса. Уравнение (9) может быть проверено непосредственно, так как все входящие в левую часть уравнения величины (кроме a) могут быть найдены из эксперимента или взяты из надежных табличных данных.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проверка справедливости (9) проводилась на хорошо изученных к настоящему времени веществах – аргоне, метане, тетрафторметане, диоксиде углерода, кислороде и аммиаке [5–10] в интервалах параметров состояния, указанных в табл. 1. В табл. 1 указаны: общее количество точек, количество фиксированных значений давления и температуры, использованных для расчетов, а также величины газовых постоянных и критические параметры этих веществ, взятые из указанных выше работ. Прежде всего, необходимо установить, на самом ли деле, в соответствии с (9), функция $y = pv/(RT) + a/(vRT)$ является однозначной функцией объема v (или плотности $\rho = 1/v$) при произвольных параметрах состояния, принимая во внимание, что явный вид функции $\psi(v)$ нам не известен. Такую процедуру легко осуществить численно, варьируя при расчетах значения коэффициента a в (9) таким образом, чтобы при произвольных T и v значения функции y укладывались на одну кривую в координатах y–ρ. Оценка интервала неопределенности, с точностью до которого выполняется условие $y = y(\rho)$ пока не известен явный вид этой функции, определяется визуально по графику.

На рис. 1 приведены результаты таких расчетов для указанных выше веществ (при использованных в данной работе размерностях физических величин фактор сжимаемости вычисляется по формуле: $Z = 0.1p[\text{бар}]v[\text{см}^3/\text{г}]/(R[\text{Дж г}^{-1}\text{ K}^{-1}]T[\text{K}])$). Из рис. 1 видно, что для каждого из веществ можно подобрать такое значение константы a, при котором, в пределах некоторого разброса данных (определяемого вначале визуально по графику), при произвольных значениях температуры и давления в широком интервале параметров состояния (табл. 1), в первом приближении функцию y можно считать однозначной функцией плотности $y = 1 + f(\rho)$. Очевидно, что при переходе к идеальному газу $\rho \longrightarrow 0$, $y(T, \rho = 0) = Z(T, \rho = 0) = 1$, а $f(\rho = 0) = 0$. Формально функцию $f(\rho)$ можно описать, например, с помощью полинома, используя метод наименьших квадратов. Лучшее описание, при одинаковом количестве коэффициентов полинома, было достигнуто при использовании полинома по нечетным степеням плотности. Тогда

$$Z = 1 - \frac{a}{vRT} + \sum_{i=0}^{n} c_i \rho^{2i+1}. \qquad (10)$$

Значения коэффициентов полинома c_i и параметра a в (10) для перечисленных выше веществ приведены в табл. 2. Там же приведены значения среднеквадратичного отклонения $\sigma_Z = \sum_{i=1}^{N} (Z_i'' - Z_i')^2/(N-1))^{1/2}$ вычисленных с помощью аппроксимационного уравнения (10) значений Z' от табличных значений Z'', а также максимальное отклонение рассчитанных значений от табличных $\Delta Z = |Z'' - Z'|$. Интервалы параметров состояния, в которых проводились расчеты для каждого вещества, указаны в табл. 1.

Как видно из рис. 1 и табл. 2, с помощью полинома в (10) удается вполне удовлетворительно описать функцию плотности $y = Z + a/(vRT)$. Однако вряд ли при таком формальном описании следует пытаться найти хоть какой-нибудь физический смысл в коэффициентах этого полинома.

В связи с этим мы вновь обратимся к уравнению состояния Ван-дер-Ваальса, основополагающей

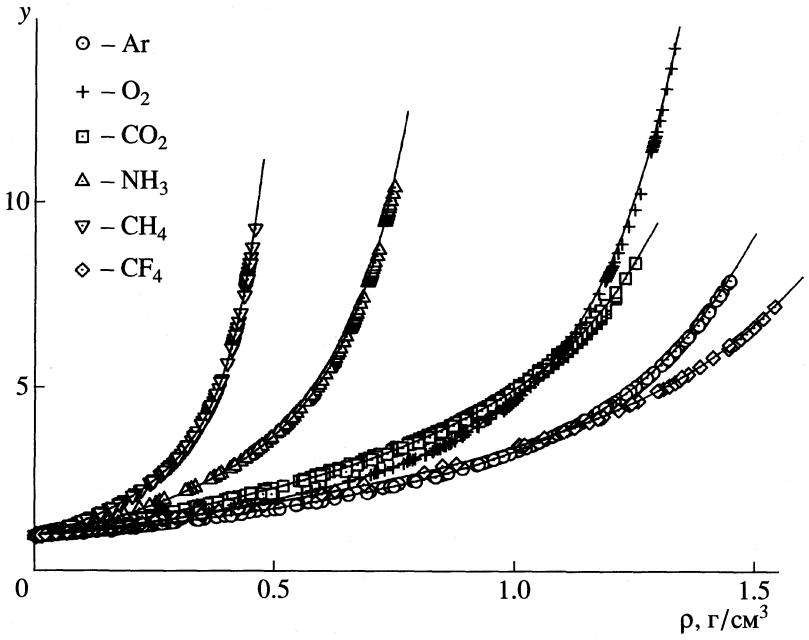


Рис. 1. Зависимость функции y от плотности ρ. Символы – табличные данные; сплошные линии – аппроксимация полиномом $1 + \sum_{i=0}^{n} c_i \rho^{2i+1}$, коэффициенты полинома и величины a см. в табл. 2; значения функции y рассчитаны в интервале температур и давлений, указанном в табл. 1.

идеей которого была идея о том, что из-за конечного размера молекул, объем, доступный для их движения, меньше геометрического объема, занятого газом (жидкостью). Так что, если следовать духу идей Ван-дер-Ваальса, то в термическом уравнении состояния должен фигурировать "свободный" объем $v^* = v - b$, доступный для движения молекул. Согласно (8), рассчитанные при произвольных температурах и давлениях значения функции $y = pv/(RT) + a/(vRT)$ при некотором a должны равняться $\psi_{vW} = v/(v-b)$. Т.е. график, построенный в координатах $y - v/(v-b)$ для каждого вещества, при некотором b должен представлять собой прямую линию с коэффициентом наклона прямой, равном 1. Прежде чем приступить к проверке этого утверждения, проведем преобразование

$$v/(v-b) = 1 + b/(v-b). \qquad (11)$$

График, построенный в координатах $y - 1/(v-b)$, в соответствии с уравнением Ван-дер-Ваальса, при некотором значении константы b, индивидуальной для каждого вещества, должен представлять собой прямую линию с коэффициентом наклона, равным b. Результаты таких расчетов приведены на рис. 2. Из этого рисунка видно, что при некоторых значениях константы b, индивидуальной для каждого вещества (табл. 3), в пределах некоторого интервала неопределенностей зависимости y–$1/(v-b)$ действительно могут рассматриваться как линейные. Однако коэффициент наклона даже приближенно не может быть принят равным b, поскольку найденные из рис. 2 коэффициенты наклона для перечисленных выше веществ в 2–3 раза превышают значения константы b.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения и оценка погрешностей расчета по (10) для выбранных веществ

Вещество	α, Дж см^3/г^2	c_0, см^3/г	c_1, (см^3/г)^3	c_2, (см^3/г)^5	c_3, (см^3/г)^7	c_4, (см^3/г)^9	σz	ΔZ
Ar	90.0	1.102	1.498	–0.686	0.348	0.018	0.011	0.046
CO_2	240.0	1.935	2.863	–2.061	1.27	–0.07	0.024	0.131
CH_4	905.8	3.492	47.924	–144.409	342.623	3925	0.021	0.087
CF_4	68.305	1.500	1.194	–0.446	0.153	0.005	0.014	0.053
O_2	138.04	1.433	1.17	2.49	–2.941	1.515	0.029	0.124
NH_3	1262.0	2.309	18.178	–39.311	69.741	3.938	0.030	0.114

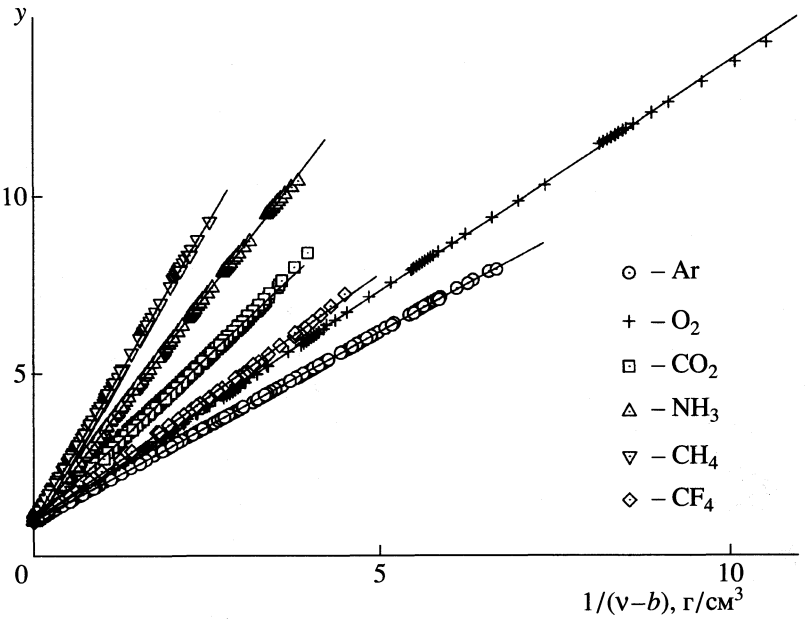


Рис. 2. Зависимость функции y от $1/(v-b)$. Символы – табличные данные; сплошные линии – расчет по (13); величины коэффициентов a, b и c см. табл. 3.

В общем случае результат, приведенный на рис. 2, может быть записан в виде

$$y = 1 + c/(v-b) \qquad (12)$$

или

$$pv/(RT) + a/(vRT) = 1 + c/(v-b), \qquad (13)$$

откуда

$$Z = 1 + c/(v-b) - a/(vRT). \qquad (14)$$

В табл. 3 приведены результаты расчета коэффициентов (14) для указанных выше веществ, полученные путем обработки табличных значений фактора сжимаемости Z методом наименьших квадратов. Там же приведены значения среднеквадратичного отклонения σ_Z вычисленных с помощью аппроксимационного уравнения (14) значений Z' от табличных значений Z'', а также максимальное отклонение ΔZ рассчитанных значений от табличных. Наибольшие отклонения наблюдаются в области высоких давлений, высоких плотностей (вблизи тройной точки) и в области вблизи критической точки.

Из табл. 3 также видно, что соотношение c/b изменяется от 1.84 (для аргона) до 3.31) для диоксида углерода) и даже приближенно не может быть принято равным 1, как это следует из уравнения состояния Ван-дер-Ваальса (7).

Таким образом, в (14) сохранены основные идеи, заложенные Ван-дер-Ваальсом при получении уравнения состояния (о межмолекулярном притяжении, которое приводит к появлению "внутреннего" давления $p^* = a/v^2$, и о "свободном" объеме, доступном для движения молекул $v^* = v - b$). При этом, как следует из (2) и (3), остается неизменным и уравнение для внутренней энергии.

Таблица 3. Коэффициенты уравнения и оценка погрешностей расчета по (14) для выбранных веществ

Вещество	a, Дж см³/г²	b, см³/г	c, см³/г	c/b	σ_Z	ΔZ
Ar	90.0	0.5406	1.0434	1.93	0.014	0.055
CO_2	240.0	0.5451	1.8053	3.31	0.034	0.263
CH_4	905.8	1.7857	3.2836	1.84	0.024	0.081
CF_4	68.305	0.4258	1.3613	3.20	0.025	0.124
O_2	138.04	0.6569	1.2675	1.93	0.031	0.162
NH_3	1262.0	1.0732	2.5324	2.36	0.035	0.167

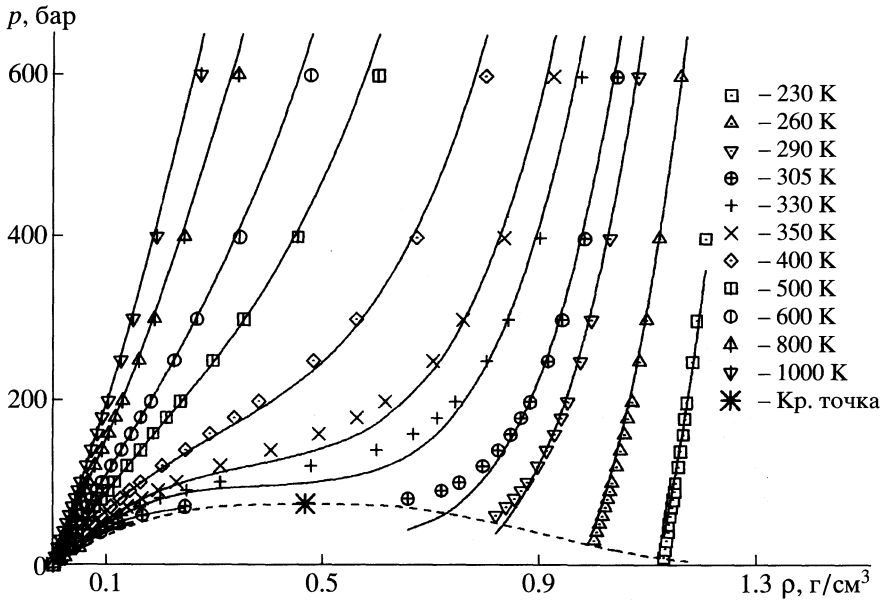


Рис. 3. Зависимость давления от плотности и температуры для диоксида углерода. Символы – данные [8]; сплошные линии – расчет по (16); пунктир – линия насыщения жидкость–пар.

Обращает на себя внимание тот факт, что среднеквадратичные отклонения рассчитанных значений фактора сжимаемости от табличных величин σ_Z, найденные по (10) и (14) практически одинаковы (табл. 2 и 3). Поэтому, на наш взгляд, при выборе уравнения для описания термических свойств вещества безусловно следует отдать предпочтение трехпараметрическому (14) (основанному на физических идеях Ван-дер-Ваальса), а не формальному уравнению (10), содержащему шесть подгоночных параметров.

Физический смысл функции $\psi(v)$ становится понятным из следующего рассмотрения. Как видно из (9), температурно-зависимое слагаемое $\varphi_{vW} = -a/(vRT)$ стремится к нулю при $T \longrightarrow \infty$, при любом конечном v, если коэффициент a – константа или слабо меняющаяся функция температуры. Таким образом, функция

$$\psi(v) = Z(T, v)_{T\to\infty} = (pv/(RT))_{T\to\infty}, \qquad (15)$$

т.е. функция $\psi(v)$ определяет асимптотическое поведение фактора сжимаемости Z при температурах, стремящихся к бесконечности. Этот результат можно интерпретировать следующим образом. При высоких температурах энергией межчастичного притяжения можно пренебречь, и поведение термодинамической системы в основном будет определяться отталкивательной ветвью потенциала. В этом случае, так же, как и для системы твердых сфер [2], обладающих бесконечным потенциалом отталкивания, фактор сжимаемости будет зависеть только от объема (или плотности).

Однако, как показали наши расчеты, значения фактора сжимаемости для системы твердых сфер, вычисленные по известным уравнениям [2] для перечисленных в табл. 1–3 веществ, существенно отличаются от значений функции $\psi(v) = 1 + c/(v - b)$, найденной по (13) и (14).

Таким образом, предложенное уравнение состояния (14) для жидкости и газа, не сильно отличаясь от уравнения Ван-дер-Ваальса, по сложности и числу подгоночных констант, позволяет проводить полуколичественные расчеты (табл. 3) параметров состояния вещества при ограниченной исходной информации, так как в (14) необходимо определить всего лишь три подгоночные константы. На рис. 3 в качестве примера приведено сопоставление результатов расчета давления по уравнению

$$p = \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{c}{v-b}\right) - \frac{a}{v^2} \qquad (16)$$

для диоксида углерода с табличными данными [8]. Значения констант (16) приведены в табл. 3. Согласие рассчитанных значений давления по (16) с табличными можно считать удовлетворительным для столь простого трехпараметрического уравнения состояния (за исключением околокритической области).

Нами было проведено сопоставление предложенного уравнения состояния (16) с другими хорошо известными трехпараметрическими уравнениями состояния [3].

Уравнение Вукаловича-Новикова (1939):

$$p = \frac{RT}{v-b}\left(1+\frac{c}{vT^{3.5}}\right)-\frac{a}{v^2},$$
$$Z = \frac{v}{v-b}+\frac{c}{(v-b)T^{3.5}}-\frac{a}{vRT}. \quad (17)$$

Уравнение Мартина (1967 г.):

$$p = \frac{RT}{v-b+c}-\frac{a}{(v-c)^2},$$
$$Z = \frac{v}{v-b+c}-\frac{av}{RT(v-c)^2}. \quad (18)$$

Уравнение Ли-Эрбара-Эдминстера (1972 г.):

$$p = \frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v(v-c)}+\frac{c}{v(v-b)(v+b)},$$
$$Z = \frac{v}{v-b}-\frac{a}{RT(v-c)}+\frac{c}{RT(v-b)(v+b)}. \quad (19)$$

Уравнение Мартина (1979 г.):

$$p = \frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v^2+c},$$
$$Z = \frac{v}{v-b}-\frac{a}{(v^2+c)RT}. \quad (20)$$

Проведенное нами сравнение результатов расчета методом наименьших квадратов фактора сжимаемости Z с помощью (17)–(20) на примере диоксида углерода дало следующие результаты для среднеквадратичного отклонения: $\sigma_Z = 0.142$ (17), 0.135 (18), 0.271 (19), 0.121 (20), 0.034 (14, 16).

Как видно из этих расчетов, (14), (16) по точности описания фактора сжимаемости в широкой области параметров состояния (табл. 1) существенно превосходят все приведенные выше трехпараметрические уравнения состояния (17)–(20).

Таким образом, из приведенных выше анализа и расчетов термических данных для ряда веществ (аргона, кислорода, диоксида углерода, аммиака, метана и тетрафторметана) в широкой области параметров состояния вытекает, что полученный результат можно считать вполне удовлетворительным для столь простого трехпараметрического уравнения состояния, как (14). Однако, как известно, описать опытные данные в пределах погрешности эксперимента в настоящее время удается только лишь с помощью полиномов по двум независимым переменным, причем число подгоночных параметров достигает многих десятков (см., например, [5–10]).

Поэтому, несмотря на значительное преимущество предложенного уравнения по сравнению с другими известными малопараметрическими уравнениями состояния, очевидно, однако, что столь простое уравнение состояния не может описывать опытные данные в пределах экспериментальных погрешностей, даже если исключить из рассмотрения критическую область.

Также очевидно, что предложенное уравнение применимо только для описания термических данных "нормальных" веществ (по терминологии Л.П. Филиппова [11]), и совершенно непригодно для сильно ассоциированных веществ (таких как вода), а также веществ, у которых происходят сложные физико-химические превращения (полимеризация, диссоциация и т.д.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уравнения состояния газов и жидкостей / Под ред. И.И. Новикова. М.: Наука, 1975. 263 с.
2. Физика простых жидкостей / Под ред. Г. Темперли, Дж. Роуленсона, Дж. Рашбрука. М.: Мир, 1971. 308 с.
3. *Спиридонов Г.А., Квасов И.С.* Эмпирические и полуэмпирические уравнения состояния газов и жидкостей. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТАН СССР, 1986. № 1 (57). С. 45–117.
4. *Lee L.L.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 103. P. 9388.
5. *Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С.* Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Изд-во стандартов, 1976. 636 с.
6. *Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А. и др.* Термодинамические свойства метана. М.: Изд-во стандартов, 1979. 348 с.
7. *Алтунин В.В., Геллер В.З., Кремневская Е.А., Перельштейн И.И.* Теплофизические свойства фреонов. Т. 2. Фреоны метанового ряда. М.: Изд-во стандартов, 1984. 243 с.
8. *Алтунин В.В.* Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Изд-во стандартов, 1975. 546 с.
9. *Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. и др.* Термодинамические свойства кислорода. М.: Изд-во стандартов, 1981. 304 с.
10. *Голубев И.Ф., Кияшова В.П., Перельштейн И.И., Парушин Е.Б.* Теплофизические свойства аммиака. М.: Изд-во стандартов, 1978. 264 с.
11. *Филиппов Л.П.* Подобие свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1978. 256 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2142–2149

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.8

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОДНО-АЦЕТОНИТРИЛЬНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ В СИСТЕМАХ КАТИОН (NH_4^+, Na^+, K^+)–18-КРАУН-6-ЭФИР

© 2001 г. И. С. Зайцева, Е. Н. Кабакова, Н. В. Бондарев

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила в редакцию 16.11.2000 г.

Методом электродвижущих сил гальванических элементов без переноса проведены систематические исследования реакции образования комплексов аммоний-иона с 18-краун-6-эфиром в воде, ацетонитриле и их смесях (0.2, 0.4, 0.6 и 0.8 мас. доли ацетонитрила) при 283–318 K. Проведен сопоставительный корреляционный анализ влияния состава водно-ацетонитрильного растворителя на термодинамику реакций образования коронатов аммония, калия и натрия $M^+ + L \rightleftharpoons ML^+$ (L = 18-краун-6-эфир). Выявлены реагенты, сольватация которых преимущественно определяет возрастание устойчивости коронатов при переходе от воды к ацетонитрилу. Оценены параметры селективной сольватации реагентов. Проанализированы энтальпийно-энтропийные соотношения для реакций образования краун-эфирных комплексов катионов. Выявлены корреляции между энергиями Гиббса сольватации коронатов, коронандов и металлоионов и оценена конформационная составляющая энергии Гиббса сольватации краун-эфира. Проанализированы зависимости энергий Гиббса переноса реагентов и реакции образования монокоронатов от обратной величины диэлектрической проницаемости, параметров донорной и акцепторной способностей смешанных растворителей вода–ацетонитрил.

В общем виде влияние растворителя на термодинамику реакции образования монокоронатов одновалентных катионов

$$M^+ + L \rightleftharpoons ML^+ \qquad (1)$$

(L = 18-краун-6-эфир) можно описать соотношениями [1–3]:

$$\Delta G^s(ML^+) = \Delta G^v(ML^+) + f(\Sigma\Delta G_c), \qquad (2)$$

$$\Delta G^s(ML^+) = \Delta G^v(ML^+) + f(DN, AN, \pi^*, \delta^2, \ldots), \qquad (3)$$

где $\Delta G^s(ML^+)$ и $\Delta G^v(ML^+)$ – энергии Гиббса образования комплекса между катионом и краун-эфиром в растворе и вакууме соответственно; $\Sigma\Delta G_c$ – алгебраическая сумма энергий Гиббса сольватации катионокомплекса (ML^+), катиона (M^+) и лиганда (L); *DN* и *AN* – донорные и акцепторные числа растворителей; π^* – количественная мера полярности растворителей; δ – параметр растворимости Гильдебранда, характеризующий энергию образования полости.

Взаимосвязь между стандартными термодинамическими характеристиками реакции комплексообразования (1) и сольватации реагентов имеет вид [3]:

$$\Delta G^s(ML^+) = -RT\ln K(ML^+) = \Delta H(ML^+) - T\Delta S(ML^+) = \Delta G^v(ML^+) + \Delta G_c(ML^+) - \Delta G_c(M^+) - \Delta G_c(L), \qquad (4)$$

$$\Delta H^s(ML^+) = \Delta H^v(ML^+) + \Delta H_c(ML^+) - \Delta H_c(M^+) - \Delta H_c(L), \qquad (5)$$

$$T\Delta S^s(ML^+) = T\Delta S^v(ML^+) + T\Delta S_c(ML^+) - T\Delta S_c(M^+) - T\Delta S_c(L). \qquad (6)$$

В известной нам научной литературе отсутствуют данные по исследованию термодинамики комплексообразования катионов с 18-краун-6-эфиром в вакууме, поэтому в качестве среды сравнения нами выбрана вода [1]. Тогда уравнения связи между стандартными энергетическими характеристиками переноса реакции ($\Delta\Delta G(ML^+)$) комплексообразования (1) и термодинамическими характеристиками переноса реагентов ($\Delta G_t(ML^+)$, $\Delta G_t(M^+)$, $\Delta G_t(L)$) из любого неводного (смешанного) растворителя в воду принимают вид

$$\Delta\Delta G(ML^+) = \Delta G^s(ML^+) - \Delta G^w(ML^+) = \Delta G_t(ML^+) - \Delta G_t(M^+) - \Delta G_t(L), \qquad (7)$$

$$\Delta\Delta H(ML^+) = [\Delta H^s(ML^+) - \Delta H^w(ML^+)] = \\ = \Delta H_t(ML^+) - \Delta H_t(M^+) - \Delta H_t(L), \quad (8)$$

$$\Delta(T\Delta S(ML^+)) = T[\Delta S^s(ML^+) - \Delta S^w(ML^+)] = \\ = T[\Delta S_t(ML^+) - \Delta S_t(M^+) - \Delta S_t(L)], \quad (9)$$

где индексы "s" и "w" относятся к неводному (смешанному) растворителю и воде соответственно.

Ранее [4] нами исследовано влияние состава смешанного растворителя вода–ацетонитрил на энергетику реакции образования комплексов между катионами щелочных металлов (K^+, Na^+) и 18-краун-6-эфиром.

Цель настоящей работы – исследование термодинамики комплексообразования аммоний-иона с 18-краун-6-эфиром и проведение сопоставительного анализа влияния состава водно-ацетонитрильного растворителя на термодинамику образования коронатов аммония, калия и натрия с использованием структурно-термодинамического метода [2] и эмпирического подхода, основанного на принципе линейности соотношений энергий Гиббса в химических моделях сольватации [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Потенциометрическим методом с использованием гальванических цепей без переноса

$$\text{стекл.эл-д}(NH_4^+)|NH_4Cl + L|AgCl, Ag \quad (I)$$

определены термодинамические константы устойчивости комплексов LNH_4^+ в смесях вода–ацетонитрил (0.2, 0.4, 0.6 и 0.8 мас. доли ацетонитрила) в интервале температур 283–318 K.

Ацетонитрил марки "х.ч." очищали дистилляцией. Чистоту продукта контролировали денсиметрическим и кондуктометрическим методами. Смешанные растворители вода–ацетонитрил готовили весовым методом. В качестве индикаторных применяли стеклянные электроды, обратимые к ионам K^+ (ЭСЛ-91-07), которые предварительно выдерживали в 0.1 моляльном растворе NH_4Cl, с последующей калибровкой в цепях типа (I) в растворах NH_4Cl в интервале концентраций 5×10^{-4}–10^{-2} моль/кг растворителя.

Методика проведения потенциометрического эксперимента, очистка, подготовка к работе солей и краун-эфира, а также методика расчета термодинамических констант и энергетических параметров комплексообразования описаны нами ранее [6, 7]. В чистом ацетонитриле константы устойчивости коронатов аммония определяли методом кондуктометрии в интервале температур 298–318 K. Сопротивление исследуемых растворов NH_4I в чистом ацетонитриле измеряли на цифровом автоматическом мосте Р-5083 (рабочая частота 1000 Гц; предел допускаемой основной погрешности 0.2%). Использовали ячейки с платинированными электродами. Концентрация раствора NH_4I в ацетонитриле 10^{-3} моль/л, концентрацию краун-эфира варьировали от 2×10^{-4} до 6×10^{-3} моль/л. Методика расчета констант комплексообразования NH_4^+ с 18-краун-6-эфиром описана нами в работе [8].

Растворимость NH_4Cl в ацетонитриле определяли радиометрическим методом с использованием изотопа ^{36}Cl на установке α, β-автомат "Tesla" в интервале температур 298–338 K. Меченый активный аммоний-хлорид получали из радиоактивного раствора HCl и NH_4Cl по реакции обмена. О достижении химического равновесия в насыщенных растворах судили по постоянству измеренной радиоактивности последовательно отобранных проб в пределах экспериментальной ошибки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены результаты статистической обработки температурной зависимости констант реакции образования комплексов между катионами и 18-краун-6-эфиром, на основе которых рассчитаны стандартные термодинамические параметры комплексообразования – изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии (рис. 1).

Увеличение содержания ацетонитрила в смеси приводит к возрастанию устойчивости коронатов при всех температурах (табл. 1). В чистом ацетонитриле с повышением температуры устойчивость короната натрия возрастает, а в водно-ацетонитрильном растворителе, содержащем 0.6 мас. доли ацетонитрила, для реакции комплексообразования $\Delta G(NaL^+) = -T\Delta S(NaL^+)$, $\Delta H(NaL^+) = 0$, так как константа устойчивости не зависит от температуры ($B = 0$). В остальных случаях с ростом температуры наблюдается снижение устойчивости комплексов катионов с 18-краун-6-эфиром.

Энтальпия комплексообразования изученных реакций комплексообразования катионов аммония и калия практически не зависит от состава водно-органического растворителя вплоть до концентрации ацетонитрила 0.6 мол. доли (рис. 1). Поэтому возрастание устойчивости коронатов аммония, натрия и калия при увеличении концентрации ацетонитрила в смеси обусловлено энтропийными эффектами. В чистом ацетонитриле устойчивость краун-эфирных комплексов ионов Na^+ и NH_4^+ определяется чисто стохастическими эффектами, так как энтальпия комплексообразования положительна.

Таблица 1. Параметры статистической обработки температурной зависимости логарифма константы устойчивости $\lg K = A + B/T$ для коронатов аммония, натрия и калия в смесях вода–ацетонитрил (моляльная шкала)

AN, мас. доли	A	B	$\lg K_{298}$	r	$D(x) \times 10^3$
			LNH_4^+		
0	–0.863	518.81	0.87 ± 0.05	0.999	0.06
0.2	–0.548	608.04	1.49 ± 0.03	0.999	0.04
0.4	–0.134	612.22	1.92 ± 0.03	0.998	0.16
0.6	0.294	641.35	2.46 ± 0.01	0.995	0.42
0.8	1.051	590.49	3.04 ± 0.01	0.998	0.17
1.0	4.564	–284.53	3.61 ± 0.04	0.999	0.01
			LNa^+		
0	–2.354	851.92	0.50 ± 0.04	0.999	0.14
0.2	–0.143	404.63	1.22 ± 0.05	0.989	0.31
0.4	–0.548	637.37	1.60 ± 0.10	0.949	3.7
0.6	1.820	0.0	1.81 ± 0.04		0.7
0.8	2.076	313.58	3.14 ± 0.20	0.909	2.6
1.0	6.566	–588.36	4.61 ± 0.18	0.986	1.3
			LK^+		
0	–2.028	1203.94	2.04 ± 0.03	0.986	4.1
0.2	–1.312	1107.68	2.41 ± 0.06	0.999	0.23
0.4	–1.455	1323.67	2.98 ± 0.05	0.999	0.12
0.6	–0.064	1030.36	3.41 ± 0.07	0.985	2.7
0.8	–0.134	1269.14	4.17 ± 0.06	0.990	4.2
1.0	4.104	419.79	5.65 ± 0.20	0.992	0.18

Примечание. При 0.8 и 1.0 мас. доли AN приведены данные кондуктометрического эксперимента; r – коэффициент корреляции; $D(x) = \Sigma(\lg K_{эксп} - \lg K_{расч})^2$.

Между значениями энтальпии и энтропии комплексообразования коронатов имеет место удовлетворительная линейная зависимость

$$T\Delta S^{w,s} = \alpha \Delta H^{w,s} + (T\Delta S)_0, \qquad (10)$$

подтверждающая (табл. 2) вывод о том, что изменение устойчивости комплексов в зависимости от состава смешанного растворителя определяется изменением энтропийных эффектов ($\alpha > 1$), так как [9, 10]

$$\delta(\Delta G^s) = (1 - \alpha)\delta(\Delta H^s). \qquad (11)$$

Здесь α – количественная мера компенсации энтальпии процесса энтропийным членом;

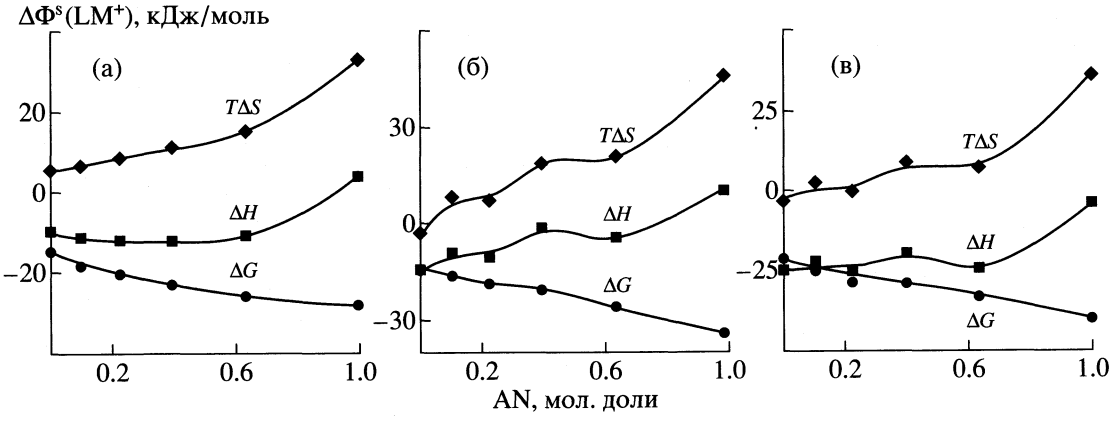


Рис. 1. Зависимости термодинамических характеристик реакции образования коронатов аммония (а), натрия (б) и калия (в) от состава водно-ацетонитрильного растворителя при 298 K (рациональная шкала).

Таблица 2. Параметры уравнения (10)

Комплексы	α	$(T\Delta S)_0$, кДж/моль	r	$D(x)$
LNH_4^+	1.48	26.1	0.92	80.1
LNa^+	1.70	24.8	0.98	66.1
LK^+	1.65	41.3	0.96	85.6
$LNH_4^+ + LNa^+ + LK^+$	1.16	25.6	0.86	782

Примечание. Приведены результаты статистической обработки энтальпийно-энтропийных соотношений при 298 K.

$(T\Delta S)_0$ – вклад стохастических эффектов в энергию Гиббса процесса при $\Delta H^{w,s} = 0$.

Анализ неаддитивных (избыточных [11]) констант устойчивости исследованных нами коронатов позволяет заключить, что, несмотря на относительную схожесть в термодинамическом поведении комплексов катионов с краун-эфиром в смесях вода–ацетонитрил (рис. 1), для них характерны различные эффекты селективной сольватации реагентов. Подтверждением этому являются рассчитанные нами параметры селективной сольватации (табл. 3) катионов и лиганда [12]:

$$\Delta G_c(H_2O\text{–}AN) = m_h\Delta G_h(H_2O) + m_c\Delta G_c(AN),$$

$$\frac{m_h}{m_c} = \frac{N_h}{N_c}\exp\left[-\frac{(\Delta G_h - \Delta G_c)}{RT}\right] = \frac{N_h}{N_c}\exp\left(-\frac{\Delta G_t}{RT}\right) = \frac{N_h}{N_c}\exp(-x), \quad (12)$$

$$m_h = \frac{N_h}{N_c e^x + N_h}, \quad m_c = \frac{N_c}{N_h e^{-x} + N_c},$$

где m_h и m_c – доли вкладов энергии Гиббса гидратации $\Delta G_h(H_2O)$ и сольватации $\Delta G_c(AN)$ реагентов в сольватационный эффект смешанного водно-органического растворителя ($m_h + m_c = 1$); $\Delta G_t = [\Delta G_c(AN) - \Delta G_h(H_2O)]$ – энергии Гиббса переноса реагентов из воды в ацетонитрил; N_h и N_c – мольные доли компонентов бинарного растворителя.

Так, натрий-ион сохраняет гидратную оболочку практически при всех составах смешанного растворителя, а доля энергии Гиббса гидратации аммоний- и калий-ионов снижается соответственно до 0.730 и 0.697 при замене воды на смесь, содержащую 0.8 мол. доли ацетонитрила. Еще бóльшие различия характерны для энергетики сольватации комплексных катионов. Переход от воды к смешанному растворителю с концентрацией ацетонитрила 0.2 мол. доли сопровождается резким возрастанием доли энергии Гиббса сольватации (m_c) коронатов аммония (0.576), калия (0.929) и натрия (0.782), а при содержании ацетонитрила 0.8 мол. доли изменения энергии Гиббса сольватации катионокомплексов в смешанном растворителе $\Delta G_c(H_2O\text{–}AN)$ определяются в основном изменениями энергии Гиббса сольватации коронатов $\Delta G_c(AN)$.

Полный количественный анализ влияния состава водно-ацетонитрильного растворителя на энергетические параметры реакции образования коронатов аммония, натрия и калия в рамках структурно-термодинамического подхода можно провести на основе соотношений (7)–(9). Радиометрическим методом нами была исследована растворимость хлорида аммония в ацетонитриле в интервале температур 298–338 K. С использованием литературных данных об энергиях Гиббса переноса хлорид-иона $\Delta G_t(Cl^-)$ [13–15] из воды в ацетонитрил и его смеси с водой рассчитаны энергии Гиббса переноса аммоний-иона. Энергии Гиббса переноса 18-краун-6-эфира $\Delta G_t(L)$ оценены из данных о растворимости краун-эфира [16, 17] в воде и ацетонитриле $\Delta G_t(L) = RT\ln(S^w(L)/S^{AN}(L))$ при допущении равенства коэффициентов активности коронанда в воде и ацетонитриле. На рис. 2 в рациональной шкале приведены зависимости энергии Гиббса переноса реакции образования коронатов $\Delta\Delta G$ и энергии Гиббса переноса реагентов ΔG_t от содержания ацетонитрила в смешанном растворителе.

Устойчивость изученных коронатов возрастает с увеличением концентрации неводного компонента. Однако, если возрастание устойчивости короната аммония обязано главным образом умень-

Таблица 3. Параметры селективной сольватации реагентов (m_h)

AN, мол. доли	NH_4^+	LNH_4^+	K^+	LK^+	Na^+	LNa^+	L
0.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
0.2	0.977	0.424	0.971	0.071	0.997	0.218	0.943
0.4	0.942	0.216	0.927	0.028	0.993	0.095	0.860
0.6	0.878	0.109	0.850	0.013	0.984	0.044	0.732
0.8	0.730	0.044	0.679	0.005	0.958	0.017	0.506
1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

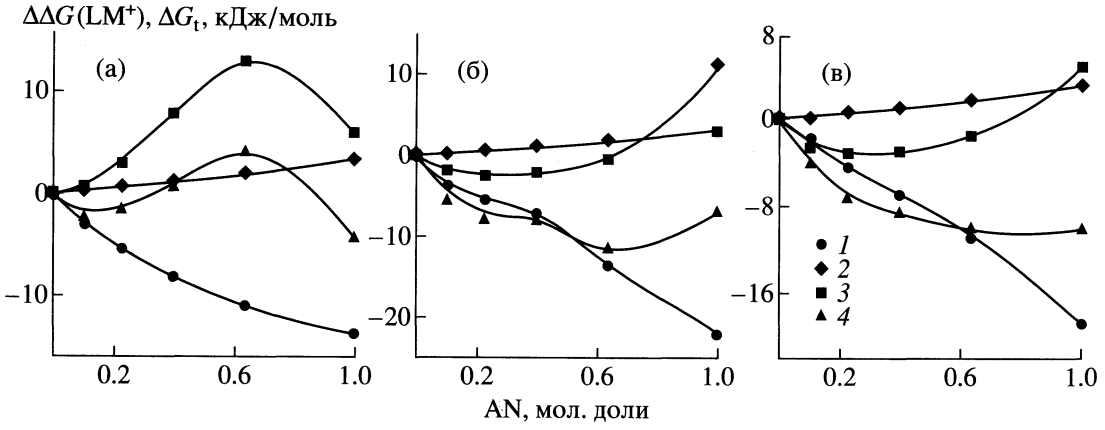


Рис. 2. Зависимости энергии Гиббса переноса реакции образования (*1*) коронатов аммония (а), натрия (б), калия (в) и энергии Гиббса переноса реагентов (*2* – L, *3* – M^+, *4* – LM^+) от состава водно-ацетонитрильного растворителя при 298 K.

шению энергии Гиббса сольватации NH_4^+-иона, то возрастание устойчивости коронатов натрия и калия обусловлено увеличением энергии Гиббса сольватации комплексных ионов $\Delta G_t(LNa^+) < 0$, $\Delta G_t(LK^+) < 0$ в смесях с содержанием ацетонитрила до 0.6 мол. доли (рис. 2).

При дальнейшем увеличении концентрации ацетонитрила в смешанном растворителе вплоть до чистого ацетонитрила возрастание устойчивости короната аммония, натрия и калия зависит от энергетических характеристик переноса всех реагентов. При этом изменения энергии Гиббса переноса комплексных ионов отрицательны, а переноса лиганда и аммоний-иона – положительны. При всех составах водно-ацетонитрильного растворителя изменения энергии Гиббса сольватации 18-краун-6-эфира способствуют возрастанию устойчивости комплексов катионов с коронандом (рис. 2).

Комплексообразование между краун-эфиром и катионом сопровождается конформационной предподготовкой лиганда, предшествующей инкапсулированию катиона электронодонорной полостью коронанда [18, 19]. Изменения конформационной составляющей сольватации коронанда при переходе от воды к неводному растворителю можно оценить, если известны относительные изменения энергии Гиббса сольватации короната, коронанда и центрального катиона. В табл. 4 приведены результаты статистической обработки параметров переноса реагентов по уравнению

$$\Delta G_t(ML^+) = \Delta\Delta G_{конф} + b[\Delta G_t(M^+) + \Delta G_t(L)]. \quad (13)$$

Таблица 4. Параметры уравнения (13)

Комплекс	$-\Delta\Delta G_{конф}$, кДж/моль	b	r	$D(x)$
LNH_4^+	3.15	0.49	0.996	0.24
LK^+	9.53	–0.88	0.998	0.01
LNa^+	8.16	–1.97	0.999	0.001

Обращают на себя внимание практически одинаковые изменения конформационной составляющей энергии Гиббса сольватации коронанда в реакциях образования комплексов с катионами калия и натрия. В отличие от кругового распознавания, характерного для катионов щелочных металлов, для аммоний-иона имеет место тригональное связывание с кислородными атомами макроцикла посредством водородных связей [20, 21]. Этим можно объяснить различия в энергетике конформационной предподготовки краун-эфира при его взаимодействии с аммоний-ионом, по сравнению с таковой для катионов натрия и калия.

Таким образом, на основе структурно-термодинамического метода исследования влияния растворителя на энергетику равновесных процессов открывается возможность количественной интерпретации вкладов относительных характеристик сольватации реагентов в термодинамику переноса реакции. Однако этот метод не позволяет установить причины влияния растворителя на термодинамику химических реакций. Поэтому остаются нераскрытыми природа взаимодействий реагент–растворитель и природа химических реакций. Для решения этих вопросов в термодинамике растворов применяются разнообразные эмпирические подходы. Наибольшее распространение среди них получили электростатические модели сольватации и принцип линейных соотношений энергий Гиббса [2].

Для выяснения закономерностей влияния диэлектрических свойств водно-ацетонитрильного рас-

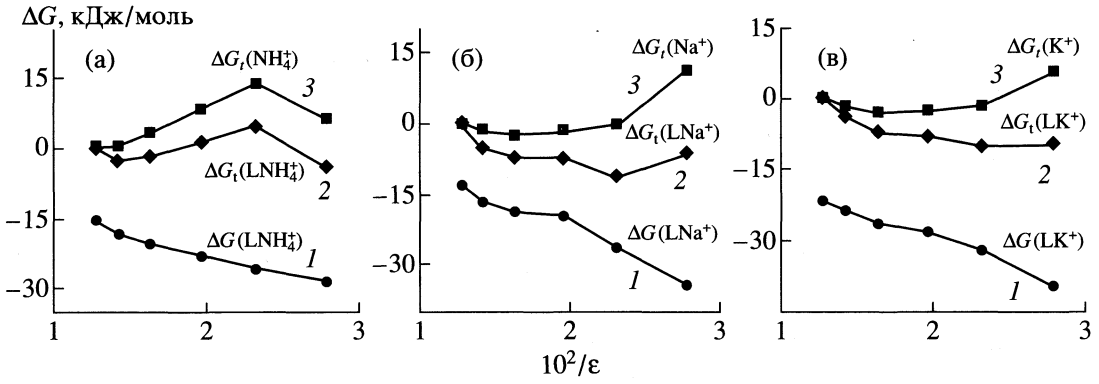


Рис. 3. Зависимости энергии Гиббса реакции комплексообразования (*1*) и энергии Гиббса переноса катионов LM^+ (*2*) и M^+ (*3*) от значения обратной диэлектрической проницаемости для водно-ацетонитрильного растворителя при 298 K; а–в – см. рис. 1.

творителя переменного состава на термодинамику реакций комплексообразования между аммоний-, натрий-, калий-ионами и 18-краун-6-эфиром нами проанализированы зависимости рациональных энергий Гиббса устойчивости коронатов и энергий Гиббса переноса катионов от значения обратной диэлектрической проницаемости (рис. 3).

В соответствии с общей теорией сольватации [1, 22], связь между величинами констант комплексообразования в двух смешанных растворителях S_1 и S_2 имеет вид:

$$pK(ML^+, S_1) - pK(ML^+, S_2) = \\ = (e^2 N_A/4.6RT)\{[1/r(ML^+) - 1/r(M^+)] \times \\ \times (1/\varepsilon_{S_1} - 1/\varepsilon_{S_2})\} + \{\Delta G_c^{S_2}(L) - \Delta G_c^{S_1}(L)\}/2.3RT. \quad (14)$$

Еще в 1927 г. А.И. Бродский теоретически предсказал линейную зависимость между стандартной электродвижущей силой цепи и величиной 1/ε. Однако выполненные им экспериментальные исследования гальванических цепей, состоящих из двух хлор-, бром- либо иод-серебряных электродов, не подтвердили строгого соответствия с теорией. Бродский объяснил отклонения от линейности изменением радиусов ионов при переходе от растворителя к растворителю [1].

Таким образом, несоблюдение линейности для функций $\Delta G_t = f(1/\varepsilon)$ свидетельствует об изменении специфических взаимодействий катионов M^+ и LM^+ с молекулами растворителя ближайшего окружения, что ведет к изменению радиусов ионов при переходе от одного смешанного растворителя к другому. Кроме того, как следует из (14), необходимым условием наличия линейной зависимости энергии Гиббса комплексообразования от 1/ε является не только постоянство радиусов ионов, т.е. $r(ML^+)_{S_1} = r(ML^+)_{S_2}$, $r(M^+)_{S_1} = r(M^+)_{S_2}$, но и независимость энергии Гиббса сольватации лиганда от состава смешанного растворителя, $\{\Delta G_c^{S_2}(L) - \Delta G_c^{S_1}(L)\} = \text{const}$. Ранее было показано (рис. 2), что для энергии Гиббса сольватации 18-краун-6-эфира в смесях вода–ацетонитрил последнее условие также не выполняется.

Отсутствие линейной зависимости энергии Гиббса комплексообразования и энергии Гиббса переноса катионов от 1/ε позволяет сделать вывод о наличии, наряду с электростатическими, существенных специфических взаимодействий в исследуемых системах.

В табл. 5 представлены результаты корреляционного анализа влияния донорных и акцепторных свойств смешанного водно-ацетонитрильного растворителя на термодинамику образования коронатов аммония, натрия, калия и термодинамику переноса реагентов на основе принципа линейных соотношений энергий Гиббса в рациональной шкале. Эмпирические параметры акцепторной (параметр Димрота–Райхардта E_T^N) и донорной (основность по Камлету–Тафту B_{KT}) способностей водных растворов ацетонитрила взяты из [2]. Из данных табл. 5 видно, что для всех исследованных коронатов отсутствует линейная зависимость термодинамических характеристик комплексообразования и сольватации реагентов от донорных свойств смешанного растворителя вода–ацетонитрил ($r < 0.90$). В то же время между логарифмом константы устойчивости комплексов и параметрами льюисовской кислотности и основности ($\lg K = a + bE_T^N + cB_{KT}$) наблюдается удовлетворительная корреляция ($0.95 < r < 0.98$), причем рост устойчивости коронатов калия и натрия с увеличением концентрации ацетонитрила в смешанном растворителе определяется акцепторными свойствами растворителя: $\beta = -6.40$, $b = -6.44$, $c = -0.151$ для KL^+ и $\beta = -7.25$, $b = -7.22$,

Таблица 5. Результаты корреляционного анализа влияния акцепторных (E_T^N) и донорных (B_{KT}) свойств водно-ацетонитрильного растворителя на термодинамику комплексообразования и сольватации в системах катион (K^+, Na^+, NH_4^+)–18-краун-6-эфир(L) при 298 K

Параметр	$\lg K$, $\Delta G_t = \alpha + \beta E_T^N$				$\lg K$, $\Delta G_t = \alpha_1 + \beta_1 B_{KT}$				$\lg K$, $\Delta G_t = a + bE_T^N + cB_{KT}$				
	α	β	r	$D(x)$	α_1	β_1	r	$D(x)$	a	b	c	r	$D(x)$
	K^+–L–H_2O–AN												
$\lg K$	10.04	−6.40	0.983	0.24	2.28	7.82	0.55	4.9	10.12	−6.44	−0.151	0.983	0.24
$\Delta G_t(K^+)$	8.89	−12.26	0.707	24.9	1.53	−6.38	0.17	48.5	26.62	−20.59	−31.87	0.992	0.84
$\Delta G_t(L)$	6.72	−6.94	0.976	0.39	1.55	8.04	0.52	6.12	7.17	−7.15	−0.808	0.977	0.38
$\Delta G_t(LK^+)$	−20.11	17.33	0.805	27.0	8.52	−42.80	0.914	12.6	−2.54	9.07	−31.57	0.978	3.39
	Na^+–L–H_2O–AN												
$\lg K$	9.41	−7.25	0.972	0.50	0.55	9.05	0.558	6.35	9.34	−7.22	0.115	0.972	0.50
$\Delta G_t(Na^+)$	19.24	−23.50	0.829	41.8	0.49	0.96	0.02	133.5	42.39	−34.38	−41.60	0.997	0.71
$\Delta G_t(LNa^+)$	−14.66	10.67	0.514	52.7	8.52	−42.13	0.932	9.37	9.14	−0.51	−42.76	0.933	9.34
	NH_4^+–L–H_2O–AN												
$\lg K$	7.34	−4.49	0.937	0.47	1.12	7.66	0.734	1.76	5.61	−3.68	3.09	0.968	0.24
$\Delta G_t(NH_4^+)$	15.87	−13.76	0.491	98.8	−10.07	43.10	0.707	65.1	−5.58	−3.69	38.53	0.715	63.6
$\Delta G_t(LNH_4^+)$	−4.43	5.06	0.301	42.7	−2.95	7.06	0.193	45.2	−15.40	10.22	19.71	0.536	33.5

$c = 0.115$ для NaL^+. Изменение устойчивости короната аммония зависит как от основности ($c = 3.09$), так и от льюисовской кислотности ($b = -3.68$) смешанного растворителя.

Следует также отметить, что только для системы K^+-18-краун-6-эфир в водно-ацетонитрильном растворителе характерны удовлетворительные двухпараметрические корреляции между всеми термодинамическими характеристиками ($\lg K$, $\Delta G_t(K^+)$, $\Delta G_t(L)$, $\Delta G_t(LK^+)$) и донорной (акцепторной) способностью растворителя. Ограниченность простых корреляций в выяснении сложной природы эффектов растворителя в реакциях комплексообразования приводит к выводу о необходимости использования многопараметрического корреляционного анализа. При этом критерием адекватного описания влияния сольватации реагентов на изменение константы устойчивости комплексов, по-видимому, следует считать постоянство свободного члена многопараметрического уравнения, полученного для одного и того же комплекса в различных водно-органических растворителях. В соответствии с уравнением (3), свободный член многопараметрического уравнения в этом случае представляет собой энергию Гиббса образования комплекса в вакууме или в инертном растворителе.

Авторы благодарят А.П. Красноперову, О.Ю. Сытник и П.В. Ефимова за оказанную помощь при проведении радиометрического и кондуктометрического экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. Харьков: Изд-во ХГУ, 1959. 958 с.
2. Комплексообразование в неводных растворах / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1989. 256 с.
3. *Бондарев Н.В.* // Укр. хим. журн. 1995. Т. 61. № 11. С. 14.
4. *Бондарев Н.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1019.
5. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.
6. *Липовецкая Е.Е., Кабакова Е.Н., Бондарев Н.В.* // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. № 2. С. 204.
7. *Ельцов С.В., Юрченко В.А., Бондарев Н.В.* // Там же. 1996. Т. 66. № 4. С. 549.
8. *Переселко В.Ф., Шевченко И.А., Жолнович А.М., Бондарев Н.В.* // Там же. 1995. Т. 65. № 3. С. 363.
9. *Inoue Y., Hakushi T.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1985. V. 2. № 7. P. 935.
10. *Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е.* Координационные соединения металлов с краун-лигандами. М.: Наука, 1991. 397 с.
11. *Шарнин В.А.* // Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Иваново, 1996. 40 с.
12. *Сольватохромия.* Проблемы и методы / Под ред. Н.Г. Бахшиева. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. 320 с.

13. *Das K., Das A.K., Kundu K.K.* // Electrochim. Acta. 1981. V. 26. № 4. P. 471.

14. *Kim J.I., Cecal A., Born H.-J., Gomaa E.A.* // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1978. B 110. S. 209.

15. *Cox B.G., Hedwig G.R., Parker A.J., Watts D.W..* // Austr. J. Chem. 1974. V. 27. P. 477.

16. *Chantooni M.K. (Jr.), Roland G., Kolthoff I.M.* // J. Solut. Chem. 1988. V. 17. № 2. P. 175.

17. *Chantooni M.K. (Jr.), Kolthoff I.M.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1981. V. 78. № 12. P. 7245.

18. *Chock P.B.* // Ibid. 1972. V. 69. № 7. P. 1939.

19. *Shamsipur M., Popov A.I.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 1. P. 147.

20. *Хираока М.* Краун-соединения. Свойства и применение. М.: Мир, 1986. 363 с.

21. Химия комплексов "гость–хозяин". Синтез, структуры и применения / Под ред. Ф. Фегтле, Э.М. Вебера. М.: Мир, 1988. 511 с.

22. *Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А.* Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2150–2158

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

РАСЧЕТ СТАНДАРТНЫХ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МОДЕЛИ АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

© 2001 г. Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

Поступила в редакцию 09.01.2001 г.

Обсуждены результаты проверки предложенного ранее метода расчета стандартных энтальпий образования двойных оксидов. Показано, что при сравнении расчетных и известных значений для ~100 оксидов в ~90 системах среднее различие составляет ≤2.0%. Выделены системы, в которых для оценки величин $\Delta_f H^\circ_{298}$ оксидов рекомендуется использовать различные варианты предложенной методики.

Проблемы оперативного и качественного определения неизвестных, ревизии и коррекции известных термодинамических свойств неорганических веществ, в том числе двойных оксидов, не могут быть решены только экспериментальными методами. В настоящее время активно развиваются и используются разнообразные расчетные способы определения термодинамических свойств (см., например, [1–6]).

В [7–9] для расчета стандартных энтальпий образования, энтропий и теплоемкостей сверхпроводников в системах Y–Ba–Cu–O [7, 8] и Hg–Ba–Ca–Cu–O [9] предложена методика, включающая использование модели идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ) [10] и возможностей термодинамического моделирования [11, 12]. В настоящей работе этот подход получил дальнейшее развитие при сравнении стандартных энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ_{298}$) пар "оксидный раствор – двойной оксид" (далее – раствор – оксид) в условиях равенства или близости их атомных составов. Исследовано свыше 100 пар раствор–оксид, представляющих ~90 псевдобинарных систем из оксидообразующих элементов ($Э_i$) 1–8 групп и 2–6 периодов Периодической системы.

В результате изучения выявлены как тождества, так и различия между значениями $\Delta_f H^\circ_{298}$ для групп двойных оксидов и энергетическими характеристиками эквивалентных по составу оксидных растворов, образованных элементами разных групп и периодов Периодической системы; предложены способы оценки $\Delta_f H^\circ_{298}$ двойных оксидов с учетом этой классификации на основе данных термодинамического моделирования о составе растворов и величин $\Delta_f H^\circ_{298}$ для структурных составляющих растворов (простых оксидов); рекомендованы системы $Э_1$–$Э_2$–O, в которых можно использовать предложенные варианты расчетных методик для оценки неизвестных и коррекции известных значений $\Delta_f H^\circ_{298}$ бинарных оксидов, образующихся в этих системах.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Суть методики описана в работах [7, 8]. Для каждого оксида $A_aB_bO_y$ с известной величиной $\Delta_f H^\circ_{298}$ задавали состав исходной системы "*a* молей элемента A + *b* молей элемента B + 20 молей O_2" для последующего термодинамического моделирования. Все конденсированные фазы в моделируемой системе считали составляющими раствора ИРПВ [10], т.е. составляющими раствора являлись все известные простые оксиды A_mO_n и B_pO_q в системах A–O и B–O. С использованием методологии термодинамического моделирования [11], программного комплекса АСТРА 4, баз данных АСТРА. BAS [12] и АСТРА.OWN [5] исследовали системы заданного состава при 300–3500 K с шагом по температуре 50–100 K при общем давлении 10^5 Па. В результате расчетов при каждой фиксированной температуре определяли числа молей составляющих (A_mO_n) и (B_pO_q) оксидного раствора, что позволяло найти суммарный кислородный индекс раствора ($\langle A_aB_bO_{y'}\rangle$, т.е. величину *y*'). Как правило, с ростом температуры оксидообразующие элементы в растворе мало изменяют свое заданное содержание (*a*A + *b*B). Однако, если в каждой из систем A–O и B–O (или в одной из них) существует несколько оксидов типа A_mO_n и/или B_pO_q, которые являются составляющими оксидного раствора, то изменение температуры приводит к изменению их содержания в растворе и, следовательно, к изменению суммарного

кислородного индекса раствора y' (см. рисунок). При температуре, когда кислородные индексы раствора и исследуемого оксида совпадают (или близки), фиксируется состав раствора, т.е. числа молей (m_i^{sol}) i-х составляющих (A_mO_n) и (B_pO_q). Величины m_i^{sol} используются для расчета величины $\Delta_f H^\circ_{298}$ исследуемого j-го двойного оксида по общей зависимости:

$$\Delta_f H^\circ_{298}(j) \approx \sum_i m_i^{sol} \Delta_f H^\circ_{298}(i) + \Delta H^{sol}(j) = A + B, \quad (1)$$

где

$$\Delta H^{sol}(j) \equiv B = \sum_{i-2} m_i^{sol}(\min) \Delta_f H^\circ_{298}(i)(\min). \quad (2)$$

Индекс i относится к характеристикам всех простых оксидов, составляющих раствор. Поясним смысл и содержание символов $\sum_{i-2} m_i^{sol}(\min)$ и $\Delta_f H^\circ_{298}(i)(\min)$. Если оксидный раствор содержит общее число составляющих его простых оксидов, равное i, то их суммарное содержание равно $\sum_i m_i^{sol}$. В эту сумму входят мольные концентрации составляющих оксидов, представленные как относительно высокими, так и низкими величинами. Если представить $\sum_i m_i^{sol}$ в виде

$$\sum_i m_i^{sol} = \sum_2 m_i^{sol}(i)(\max) + \sum_{i-2} m_i^{sol}(i)(\min), \quad (3)$$

то первое слагаемое – сумма двух мольных содержаний оксидных составляющих обязательно типа (A_mO_n) и (B_pO_q), каждое из которых является наиболее численно значимым представителем каждого из семейств простых оксидов при температуре, когда кислородные индексы пар раствор–оксид равны или близки. Тогда формально

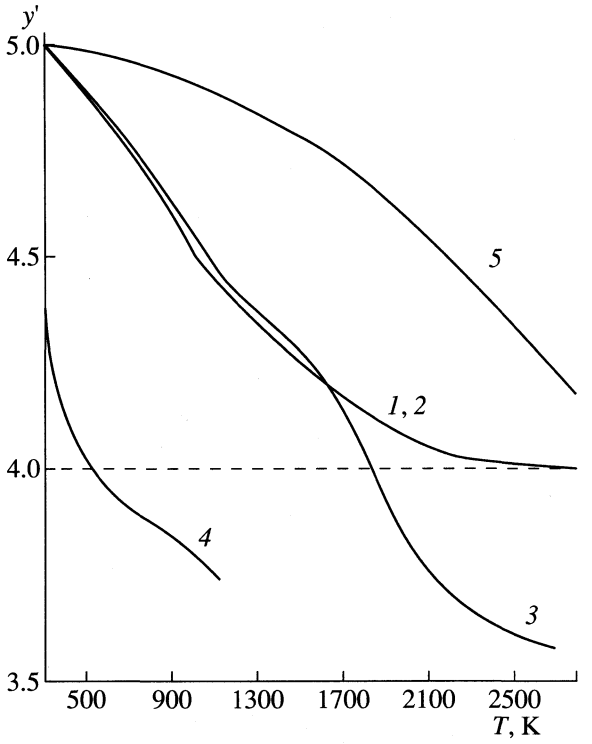
$$\sum_{i-2} m_i^{sol}(i)(\min) = \sum_i m_i^{sol} - \sum_2 m_i^{sol}(i)(\max), \quad (4)$$

и $\Delta_f H^\circ_{298}(i)(\min)$ являются энтальпиями образования для этой выделенной группы оксидов.

При сравнении рассчитанных по (1) и известных величин $\Delta_f H^\circ_{298}$ двойных оксидов первоначально всегда рассматривался вариант, когда $\Delta H^{sol}(j) \equiv B \approx 0$, т.е.

$$\Delta_f H^\circ_{298}(j) \approx \sum_i m_i^{sol} \Delta_f H^\circ_{298}(i). \quad (5)$$

Если для j-го оксида выполнялось уравнение (5), то его относили к I множеству оксидов; при выполнении уравнения (1) – ко II множеству оксидов. Приведем примеры.



Изменение кислородных индексов y' для некоторых растворов ИРПВ в зависимости от температуры по результатам термодинамического моделирования; *1* – $\langle Mg_2TiO_y\rangle$, *2* – $\langle FeAl_2O_y\rangle$, *3* – $\langle MnFe_2O_y\rangle$, *4* – $\langle CuFe_2O_y\rangle$, *5* – $\langle Fe_2TiO_y\rangle$; в соответствующих оксидах $y' = 4$; $\Delta y \approx 0$ при ~2600 (*1*), ~2800 (*2*), ~1850 (*3*), ~500 (*4*) и ~3150 K (*5*).

1. Оксид Mg_2TiO_4. Исходная система для термодинамического моделирования: "2 моля Mg + + 1 моль Ti + 20 молей O_2"; составляющие раствора ИРПВ: (MgO), (TiO), (TiO_2), (Ti_2O_3), (Ti_3O_5) и (Ti_4O_7). В результате моделирования установлено, что при ~2600 K разность кислородных индексов двойного оксида и раствора $\Delta y \approx 0$. При 2600 K содержание указанных составляющих в растворе (m_i^{sol}, моли) равно 2.0, 4.25×10^{-4}, 0.9819, 141×10^{-3}, 2.36×10^{-3} и 1.815×10^{-3} соответственно. Используя известные значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ простых оксидов из табл. 1, по уравнению (5) для сложного оксида рассчитали $\Delta_f H^\circ_{298} = -2.144.3$ кДж/моль. Различие с данными [13] составляет + 1.0%. Следовательно, $\Delta H^{sol}(j) \equiv B \approx 0$, и согласно принятой классификации, рассмотренный оксид входит в множество I.

2. Оксид Li_2UO_4. Исходная система для термодинамического моделирования: "2 моля Li + + 1 моль U + 20 молей O_2". Составляющими раствора ИРПВ являлись (Li_2O), (Li_2O_2), (UO_2), (UO_3), (U_3O_8), (U_4O_9). В результате моделирования установлено, что $\Delta y \approx 0$ при ~500 K. При 500 K содер-

Таблица 1. Величины $\Delta_f H^\circ_{298}$ для простых оксидов, кДж/моль

Оксид	$-\Delta_f H^\circ_{298}$	Оксид	$-\Delta_f H^\circ_{298}$	Оксид	$-\Delta_f H^\circ_{298}$
Al_2O_3	1675.7	Ti_2O_3	1520.9	Pb_3O_4	718.4
CuO	157.3	Ti_3O_5	2459.4	MnO	385.22
Cu_2O	168.6	Ti_4O_7	3404.52	MnO_2	520.03
Cu_3O_2	404 ± 30	ZnO	348.28	Mn_2O_3	959.0
Cu_4O_3	573.5 ± 24	CdO	258.2	Mn_3O_4	1387.8
Cu_2O_3	355 [4]	Ga_2O_3	1089.1	CoO	237.94
MoO_2	588.94	Y_2O_3	1905.31	Co_3O_4	891.0
MoO_3	745.09	BaO	553.5	NiO	239.7
WO_2	589.69	BaO_2	635.7	Li_2O	597.94
WO_3	842.87	Ba_2O	615.46	Li_2O_2	634.3
FeO	272.0	CeO_2	1088.7	NaO_2	260.2
Fe_2O_3	824.2	Ce_2O_3	1796.2	Na_2O	414.22
Fe_3O_4	1118.4	NbO	405.8	Na_2O_2	510.87
BeO	609.6	NbO_2	796.2	KO_2	284.93
B_2O_3	1272.77	Nb_2O_5	1899.5	K_2O	361.5
SiO_2	910.94	La_2O_3	1793.7	K_2O_2	494.1
MgO	601.7	Tl_2O	178.7	CaO	635.09
UO_2	1084.9	Tl_2O_3	394.6	CaO_2	652.7
UO_3	1223.8	CrO_3	589.5	ZrO_2	1100.56
U_3O_8	3574.8	Cr_2O_3	1139.7	HfO_2	1144.7
U_4O_9	4510.4	PbO	218.99	SrO	592.0
TiO	519.7	PbO_2	277.4	GeO_2	580.2
TiO_2	939.7	Pb_2O_3	491.7		

Примечание. Для Cu_3O_2 и Cu_4O_3 приведены данные [15, 16], для BaO_2 – [17], Ba_2O – [18], CaO_2 [19], для остальных оксидов – [13].

жание указанных составляющих (m_i^{sol}, моли) равно 0.8203, 0.1795, $<10^{-10}$, 0.999, 2.7×10^{-6} и $<10^{-10}$ соответственно.

Первая оценка $\Delta_f H^\circ_{298}(Li_2UO_4)$ по уравнению (5) дает величину –1828 кДж/моль, что отличается от данных [14] на +5.6%, т.е. следует использовать уравнение (1). По принятым условиям

$$\Delta H^{sol}(j) = \sum_{i-2} m_i^{sol}(\min)\Delta_f H^\circ_{298}(i)(\min) \approx$$

$$\approx m_i^{sol}(Li_2O_2)\Delta_f H^\circ_{298}(Li_2O_2) +$$

$$+ m_i^{sol}(U_3O_8)\Delta_f H^\circ_{298}(U_3O_8).$$

Подставив численные значения, получим $\Delta H^{sol}(j) \approx -113.9$ кДж/моль и $\Delta_f H^\circ_{298}(Li_2UO_4) = -1828 - 113.9 = -1941.9$ кДж/моль. Эта величина отличается от оценки [14] на –0.2%. Рассмотренный двойной оксид отнесен к множеству II.

Таким образом, согласование известных величин $\Delta_f H^\circ_{298}$ оксидов $A_aB_bO_y$ с рассчитанными по (5) или по (1) для растворов $\langle A_{a'}B_{b'}O_{y'}\rangle$, являлось основным признаком классификации и разделения пар "раствор–оксид" по множествам I и II. Изначально принято, что литературные сведения о $\Delta_f H^\circ$ оксидов $A_aB_bO_y$ являются корректными.

Согласование считали удовлетворительным, если

$$\Delta(\Delta_f H^\circ_{298}) = \{[\Delta_f H^\circ_{298}\langle A_{a'}B_{b'}O_{y'}\rangle - \Delta_f H^\circ_{298}\langle A_aB_bO_y\rangle]/\Delta_f H^\circ_{298}\langle A_aB_bO_y\rangle\} \times 100 \le 2.5\%. \quad (6)$$

Были заданы граничные условия, определяющие понятие близости составов $A_aB_bO_y$ и $\langle A_{a'}B_{b'}O_{y'}\rangle$, т.е. чисел атомов оксидобразующих элементов A, B и кислорода, в парах раствор–оксид множеств I и II:

$$\Delta(Э) = |a'/a - b'/b| \le 0.10, \quad (7)$$

$$\Delta y = |y' - y| \le 0.25. \quad (8)$$

Таблица 2. Известные составы и $\Delta_f H^\circ_{298}$ (кДж/моль) j-х бинарных оксидов множества I, составы и характеристики j-х растворов ИРПВ

№ п/п	Оксид	$-\Delta_f H^\circ_{298}$	Характеристики раствора ИРПВ			δ, %
			Состав	T, K	$-\Delta_f H^\circ_{298}$	
1	$CuAlO_2$	937 [14]	$\langle Cu_{0.995}AlO_{2.155}\rangle$	2000	962.5	–2.7
2	$CuGa_2O_4$	1230.5 [14]	$\langle CuGa_2O_{4.03}\rangle$	500	1249.9	–1.6
3	$CuMoO_4$	910.9 [14]	$\langle CuMoO_{4.097}\rangle$	400	906.3	+0.4
4	$CuWO_4$	1025.1 [14]	$\langle CuWO_{4.097}\rangle$	400	1004.1	+2.0
5	$CuFe_2O_4$	965.2 [13]	$\langle CuFe_2O_{4.019}\rangle$	500	975.4	–1.0
6	$Be_3B_2O_6$	3139.3 [13]	$\langle Be_{3.075}B_2O_{6.075}\rangle$	2000	3147.2	–0.25
7	$BeAl_2O_4$	2300.8 [13]	$\langle BeAl_{2.002}O_{4.004}\rangle$	3000	2287.6	+0.6
8	Be_2SiO_4	2149.3 [13]	$\langle Be_{2.088}SiO_{4.088}\rangle$	3000	2184.0	–1.6
9	$BeWO_4$	1513.4 [13]	$\langle BeW_{0.949}O_{4.0525}\rangle$	2000	1485.1	+1.9
10	$MgUO_4$	1857.3 [13]	$\langle MgUO_4\rangle$	300	1825.5	+1.7
11	$MgAl_2O_4$	2313.3 [14]	$\langle MgAl_{2.02}O_{4.026}\rangle$	2800	2291.7	+0.9
12	$MgTiO_3$	1572.8 [13]	$\langle MgTiO_{3.025}\rangle$	3000	1565.2	+0.5
13	$MgTi_2O_5$	2509.6 [13]	$\langle MgTi_2O_{4.91}\rangle$	3000	2465.8	+1.7
14	Mg_2TiO_4	2165.2 [13]	$\langle Mg_2TiO_{3.99}\rangle$	2600	2144.3	+1.0
15	$MgSiO_3$	1548.9 [14]	$\langle Mg_{1.017}SiO_{3.017}\rangle$	3000	1520.6	+1.8
16	$MgMoO_4$	1400.85 [14]	$\langle Mg_{1.117}MoO_{4.114}\rangle$	1300	1417.1	–1.2
17	$MgWO_4$	1532.6 [14]	$\langle Mg_{1.097}WO_{4.096}\rangle$	2100	1503.0	+1.9
18	$ZnAl_2O_4$	2067.3 [14]	$\langle Zn_{0.992}Al_2O_{3.991}\rangle$	1900	2038.6	+1.4
19	$ZnTiO_3$	1297.0 [14]	$\langle ZnTi_{1.01}O_{3.018}\rangle$	1900	1301.7	–0.4
20	Zn_2SiO_4	1641.4 [14]	$\langle Zn_{1.989}SiO_{3.989}\rangle$	1900	1626.8	+0.9
21	$ZnMoO_4$	1115.5 [14]	$\langle Zn_{1.109}MoO_{4.109}\rangle$	1300	1131.5	–1.4
22	$ZnWO_4$	1232 [14]	$\langle ZnW_{1.02}O_{4.06}\rangle$	2100	1209.0	+1.0
23	$ZnFe_2O_4$	1169.4 [13]	$\langle ZnFe_{1.999}O_{3.925}\rangle$	1500	1154.3	+1.3
24	$CdGa_2O_4$	1356.9 [14]	$\langle CdGa_2O_4\rangle$	300	1347.5	+0.7
25	$CdFe_2O_4$	1074.9 [14]	$\langle CdFe_2O_{3.98}\rangle$	1300	1077.5	–0.3
26	$YCuO_2$	1038.6 [5]	$\langle YCu_{0.94}O_{2.06}\rangle$	2300	1052.4	–1.3
27	$Y_2Ba_2O_5$	3131.0 [5]	$\langle Y_{2.094}Ba_2O_{5.218}\rangle$	2600	3110.0	+0.7
28	Y_2BaO_4	2533.5 [5]	$\langle Y_{2.023}BaO_{4.085}\rangle$	2600	2485.2	+1.9
29	$CeAlO_3$	1766.5 [13]	$\langle CeAl_{1.04}O_{3.114}\rangle$	3500	1790.2	–1.3
30	$CeNbO_4$	1927.1 [14]	$\langle CeNbO_{4.19}\rangle$	2000	1925.5	+0.1
31	$CeFeO_3$	1385 [14]	$\langle CeFeO_{3.08}\rangle$	2600	1374.0	+0.7
32	$LaNbO_4$	1926.3 [14]	$\langle LaNb_{1.066}O_{4.16}\rangle$	1800	1908.9	+0.9
33	Tl_2CrO_4	944.7 [13]	$\langle Tl_2CrO_{4.18}\rangle$	1000	955.7	–1.1
34	Al_2TiO_5	2607.2 [13]	$\langle Al_2TiO_5\rangle$	2100	2603.1	+0.2
35	PbB_2O_4	1556 [13]	$\langle PbB_{2.084}O_{4.126}\rangle$	1500	1546.5	+0.6
36	$PbTiO_3$	1144.7 [13]	$\langle PbTi_{1.013}O_{3.033}\rangle$	1100	1163.4	–1.6
37	$PbSiO_3$	1145.7 [13]	$\langle PbSiO_{3.053}\rangle$	1000	1132.1	+1.2
38	Pb_2SiO_4	1363.1 [13]	$\langle Pb_2SiO_{4.077}\rangle$	1200	1353.4	+0.7
39	Pb_4SiO_6	1801.4 [13]	$\langle Pb_4SiO_{6.15}\rangle$	1200	1792.4	+0.5
40	$PbWO_4$	1120.5 [13]	$\langle PbWO_{4.09}\rangle$	800	1069.1	+5.0
			$\langle PbWO_5\rangle$	300	1120.3	~0

Таблица 2. Окончание

№ п/п	Оксид	$-\Delta_f H^\circ_{298}$	Характеристики раствора ИРПВ			δ, %
			Состав	T, K	$-\Delta_f H^\circ_{298}$	
41	$MnAl_2O_4$	2104.6 [13]	$\langle MnAl_2O_{4.098}\rangle$	2500	2074.9	+1.4
42	Mn_2TiO_4	1753.1 [13]	$\langle Mn_2TiO_{4.121}\rangle$	3000	1733.9	–1.1
43	$MnTiO_3$	1355.6 [20]	$\langle MnTiO_{3.03}\rangle$	2800	1335.0	+1.7
44	$MnSiO_3$	1320.9 [13]	$\langle Mn_{1.01}SiO_{3.047}\rangle$	3000	1308.3	+0.9
45	$MnMoO_4$	1191.3 [14]	$\langle MnMo_{0.947}O_{4.35}\rangle$	1200	1206.2	–1.2
46	$MnWO_4$	1305.4 [14]	$\langle Mn_{1.094}WO_4\rangle$	2000	1315.1	–0.7
47	$MnFe_2O_4$	1226.0 [13]	$\langle MnFe_2O_{4.048}\rangle$	1800	1211.6	+1.2
48	$FeAl_2O_4$	1995.3 [13]	$\langle FeAl_2O_{4.14}\rangle$	2800	1989.4	+0.1
49	$FeTiO_4$	1518.7 [20]	$\langle Fe_{1.96}TiO_{4.1}\rangle$	3100	1513.2	+0.4
50	$FeSiO_3$	1195.5 [20]	$\langle FeSiO_{3.1}\rangle$	3000	1205.7	–0.9
51	Fe_2SiO_4	1477.2 [20]	$\langle Fe_{2.048}SiO_{4.22}\rangle$	3200	1506.5	–2.0
52	$FeCr_2O_4$	1444.7 [20]	$\langle FeCr_{1.943}O_{4.14}\rangle$	2500	1440.7	+0.2
53	$FeMoO_4$	1075 [14]	$\langle FeMo_{0.9}O_{4.19}\rangle$	1200	1081.1	–0.6
54	$CoTiO_3$	1210.4 [14]	$\langle CoTiO_{3.099}\rangle$	1200	1198.1	+1.0
55	Co_2SiO_4	1410.0 [14]	$\langle Co_2SiO_{4.117}\rangle$	1300	1407.4	+0.2
56	$CoCr_2O_4$	1431.3 [14]	$\langle CoCr_2O_{4.33}\rangle$	600	1435.7	–0.3
57	$CoMoO_4$	1031.8 [14]	$\langle CoMoO_{4.26}\rangle$	1050	1025.7	+0.7
58	$CoWO_4$	1147.3 [14]	$\langle CoWO_{4.26}\rangle$	1000	1127.1	+1.8
59	$CoFe_2O_4$	1087.4 [14]	$\langle CoFe_2O_{4.02}\rangle$	1100	1072.0	+1.4
60	$NiTiO_3$	1206.9 [13]	$\langle NiTiO_3\rangle$	1000	1181.8	+2.0

Обозначение: δ – различие справочных и расчетных данных.

Величины $\Delta_f H^\circ_{298}$ простых оксидов, использованные для расчетов по уравнениям (1) или (5), приведены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчетов для 60 пар раствор–оксид множества I приведены в табл. 2. Сюда входят системы $Э_1$–$Э_2$–O, представленные в табл. 3. Принцип их выделения – положение первого элемента по группе и периоду Периодической системы. Представляется, что в каждой из систем $Э_1$–$Э_2$–O табл. 3 для всех остальных родственных двойных оксидов величины $\Delta_f H^\circ_{298}$ также могут быть рассчитаны с применением уравнения (5).

Для всех пар раствор–оксид из табл. 2, за исключением приведенных в табл. 4, выполняются условия (6)–(8). Возможной причиной невыполнения ус-

Таблица 3. Системы, в которых $\Delta_f H^\circ_{298}$ двойных оксидов рассчитаны по (5) (множество I)

$Э_1$	$Э_2$	$Э_1$	$Э_2$
Cu	Al, Ga, Mo, W, Fe	Cd	Ga, Fe
Be	B, Al, Si, W	Y	Cu, Ba
Mg	U, Al, Ti, Si, Mo, W	Ce	Al, Nb, Fe
Zn	Al, Ti, Si, Mo, W, Fe	La	Nb
Pb	B, Ti, Si, W	Al	Ti
Mn	Ti, Si, Mo, W, Fe	Tl	Cr
Fe	Al, Ti, Si, Cr, Mo	Ni	Ti
Co	Ti, Si, Cr, Mo, W, Fe		

Таблица 4. Невыполнение условий (6)–(8) для некоторых пар раствор–оксид множества I (Δ_i)

ИРПВ	(6)	(7)	(8)
$\langle PbWO_{4.09}\rangle$	5	0	0.09
$\langle MnMo_{0.947}O_{4.35}\rangle$	–1.2	0.053	0.35
$\langle Mn_{1.094}WO_{4.326}\rangle$	–0.7	0.094	0.326
$\langle CoCr_2O_{4.33}\rangle$	–0.3	0	0.33

Таблица 5. Известные составы и $\Delta_f H^\circ_{298}$ (кДж/моль) j-х двойных оксидов множества II, составы и характеристики j-х растворов ИРПВ

№ п/п	Оксиды	$-\Delta_f H^\circ_{298}$	Характеристики раствора ИРПВ					
			Состав	T, K	A	δ_1, %	$A+B$	δ_2, %
1	Li_2UO_4	1938.4 [14]	$\langle Li_2UO_{4.179}\rangle$	500	1828	+5.6	1941.9	−0.2
2	$LiBO_2$	1019.2 [14]	$\langle LiBO_{2.205}\rangle$	450	942.8	+7.5	1026.5	−0.7
3	Li_2TiO_3	1670.7 [13]	$\langle Li_2TiO_{3.053}\rangle$	600	155.2	+7.1	1666.1	+0.02
4	Li_2ZrO_3	1742.8 [21]	$\langle Li_2ZrO_{3.02}\rangle$	700	1699.2	+2.5	1712.5	+1.7
5	$Li_6Zr_2O_7$	4107.1 [21]	$\langle Li_6Zr_2O_{7.158}\rangle$	600	4000.2	+2.6	4101.3	−0.1
6	Li_8ZrO_6	3559.7 [21]	$\langle Li_8ZrO_{6.083}\rangle$	700	3494.8	+1.8	3548.1	+0.3
7	Li_2SiO_3	1625.1 [14]	$\langle Li_2SiO_{3.179}\rangle$	500	1515	+6.8	1628.8	−0.2
8	$LiFeO_2$	765.7 [14]	$\langle LiFeO_{2.316}\rangle$	350	725.6	+4.9	778.0	−1.8
9	Na_2UO_4	1998.7 [14]	$\langle Na_2U_{1.05}O_{4.66}\rangle$	1800	1389.0	+30.4	2029.7	−1.6
10	$NaAlO_2$	1138 [14]	$\langle Na_{0.987}AlO_{2.258}\rangle$	1600	1059.4	+6.2	1150.3	−1.1
11	Na_2TiO_3	1591.2 [14]	$\langle Na_{1.998}TiO_{3.59}\rangle$	1550	1393.6	+12.4	1604.2	−0.8
12	$Na_2Ti_2O_5$	2539.7 [14]	$\langle Na_2Ti_2O_{5.7}\rangle$	1500	2340	+7.9	2587.5	−1.9
13	$Na_2Ti_3O_7$	3489.5 [14]	$\langle Na_2Ti_3O_{7.75}\rangle$	1500	3282.5	+5.2	3535.0	−1.3
14	Na_2SiO_3	1557 [14]	$\langle Na_2Si_{1.078}O_{3.53}\rangle$	1800	1418	+8.9	1529.4	+1.8
15	$NaNbO_3$	1325.1 [14]	$\langle Na_{0.953}NbO_{3.188}\rangle$	1700	1217.7	+8.1	1290.2	+2.6
16	Na_2WO_4	1544.7 [14]	$\langle Na_2WO_{4.66}\rangle$	1500	1300.1	+15.8	1541.5	+0.2
17	$NaFeO_2$	698.3 [14]	$\langle NaFeO_{2.58}\rangle$	300	668	+4.3	690	+1.2
18	K_2UO_4	1888.7 [14]	$\langle K_2UO_{6.99}\rangle$	800	1815.9	+3.8	1849.4	+2.1
19	K_2SiO_3	1548.1 [14]	$\langle K_2Si_{1.015}O_{5.774}\rangle$	1600	1486.8	+3.9	1528.4	+1.3
20	Ca_2CuO_3	1456.3 [22]	$\langle Ca_2CuO_{3.03}\rangle$	700	1425.5	+2.1	1462.6	−0.4
21	CaB_2O_4	2031 [13]	$\langle CaB_2O_{4.139}\rangle$	1000	1910.5	+5.9	2001.8	+1.4
22	$CaAl_2O_4$	2326.3 [14]	$\langle CaAl_2O_{4.05}\rangle$	700	2311.2	+0.9	2347.7	−0.8
23	$CaTiO_3$	1660 [13]	$\langle CaTiO_{3.13}\rangle$	1000	1590	+4.2	1682	−1.3
24	$Ca_3Ti_2O_7$	3950.5 [13]	$\langle Ca_{3.03}Ti_2O_{7.03}\rangle$	800	3792.6	+4.0	3950.5	0
25	$CaZrO_3$	1766.9 [14]	$\langle CaZrO_{3.064}\rangle$	600	1736.9	+1.7	1778.6	−0.7
26	$CaSiO_3$	1628 [13]	$\langle CaSiO_{3.096}\rangle$	500	1547.8	+5.0	1610.6	+1.1
27	$CaGeO_3$	1295.4 [14]	$\langle CaGeO_{3.097}\rangle$	500	1217.6	+6.0	1280.4	+1.2
28	$CaNb_2O_6$	2715 [14]	$\langle CaNb_2O_{6.768}\rangle$	2700	2531.4	+6.8	2726.5	−0.4
29	$CaMoO_4$	1541.4 [13]	$\langle Ca_{1.013}MoO_{4.193}\rangle$	1100	1391.4	+9.7	1511.3	+1.9
30	$CaWO_4$	1645 [14]	$\langle CaWO_{4.228}\rangle$	1200	1484.6	+9.8	1633.7	+0.7
31	$CaFe_2O_4$	1541.4 [13]	$\langle CaFe_2O_{4.136}\rangle$	1000	1461.1	+5.2	1553.5	−0.8
32	$Ca_2Fe_2O_5$	2139.3 [13]	$\langle Ca_2Fe_2O_{5.1}\rangle$	700	2095.9	+2.1	2162.8	−1.1
33	Ba_2CuO_3	1409 [5]	$\langle Ba_2CuO_{3.03}\rangle$	1500	1269.1	+9.9	1384	+1.8
34	$Ba_3Cu_5O_8$	2656.4 [5]	$\langle Ba_3Cu_5O_{7.95}\rangle$	1250	2431.1	+8.5	2664.4	−0.3
35	$BaCu_2O_2$	807 [5]	$\langle BaCu_{1.772}O_{2.05}\rangle$	2500	729.9	+9.6	820.1	−1.6
36	$BaCuO_2$	782 [5]	$\langle BaCuO_{1.97}\rangle$	1300	712.4	+8.9	760.2	−2.9
37	$BaAl_2O_4$	2326.3 [14]	$\langle BaAl_2O_{4.089}\rangle$	2100	2227.4	+4.3	2283.5	+1.8
38	$BaTiO_3$	1659.8 [14]	$\langle BaTiO_{3.15}\rangle$	1400	1512.6	+8.9	1628	+1.9
39	$BaHfO_3$	1832 [14]	$\langle BaHfO_{3.13}\rangle$	1600	1710.2	+6.6	1796.3	+1.9
40	$BaSiO_3$	1623 [14]	$\langle BaSiO_{3.181}\rangle$	1400	1478.9	+8.9	1594.2	+1.8

Обозначения: A и B – см. (1), δ_1 и δ_2 – отклонение значений A и $A+B$ от справочных данных.

Таблица 6. Системы, в которых величины $\Delta_f H^\circ_{298}$ двойных оксидов рассчитаны по (1) (множество II)

№	$Э_1$	$Э_2$
1	Li	U, B, Ti, Si, Zr, Fe
2	Na	U, Al, Ti, Si, Nb, W, Fe
3	K	Si, Mo, U
4	Ca	Cu, Ba, Al, Ti, Si, Zr, Ge, Nb, Mo, W, Fe
5	Ba	Cu, Al, Ti, Si, Hf

Примечание. В системах 2 и 3 расчет $\Delta_f H^\circ_{298}$ по (1) не рекомендован из-за невыполнения условия (8).

ловия (6) для пары $\langle PbWO_{4.09}\rangle/PbWO_4$ (см. табл. 4) является недостаточная точность величины $\Delta_f H^\circ_{298}$ ($PbWO_4$) [13], поскольку для других пар раствор–оксид с участием свинца значение $\Delta\Delta_f H^\circ_{298}$ изменяется от 0.5 до 1.6% при выполнении условий (7) и (8) (см. табл. 2).

Для остальных пар раствор–оксид табл. 4 возможной причиной невыполнения условия (8) ($\Delta y > 0.25$) является существование интервалов гомогенности по кислороду указанных оксидов, которые либо неизвестны, либо не учтены при написании их формульного состава в [14]. Представляется, что в действительности оксиды имеют составы $MnMoO_{4+\delta}$, $MnWO_{4+\delta}$ и $CoCrO_{4+\delta}$. Из табл. 2 следует, что для других пар с участием марганца и кобальта максимальные величины Δy соответственно не более 0.121 и 0.26.

Результаты расчетов по уравнению (1) для 40 пар раствор–оксид множества II приведены в табл. 5. Изученные объекты принадлежат к системам, показанным в табл. 6. Анализ содержания табл. 5 позволил выявить интересные факты. При выполнении условий (6) и (7) величины Δy в среднем составляют для пар раствор–оксид с участием лития ~0.15; натрия ~0.56; калия ~2.9(!); кальция ~0.16 и с участием бария ~0.07. Таким образом, для пар раствор–оксид, содержащих Na и K, условие (8) не соблюдается, причем для K величины Δy очень значительны. Прослеживается тенденция роста величин Δy в последовательности пар, содержащих Li ($\approx$0.15), Na ($\approx$0.56) и K ($\approx$2.9). Дополнительно выполненные исследования показали, что для пар, содержащих цезий, также обнаруживаются очень большие величины Δy (например, $\langle Cs_2MoO_7\rangle/Cs_2MoO_4$; исходные данные для всех оксидов взяты из [13, 14]).

Таким образом, можно считать установленным, что для пар раствор–оксид, содержащих Na, K и Cs, кислородные индексы значительно отличаются и не в результате каких-либо случайных обстоятельств. Такие систематические и большие различия содержания кислорода трудно объяснить только недостаточно корректным определением его количества при идентификации (или аттестации) реальных оксидов. Возможными причинами могут быть недостаточно точные термодинамические свойства составляющих соответствующие системы конденсированных и газообразных веществ; отсутствие для части реальных веществ термодинамических свойств (что не позволяет вводить такие вещества в моделируемую систему). Общим следствием этих обстоятельств может быть появление систематической ошибки при определении кислородных индексов растворов.

Нельзя также исключить возможности того, что обсуждаемые двойные оксиды синтезированы в условиях низких парциальных давлений кислорода, в то время как компьютерные эксперименты выполнены при $p_{O_2} = 1$ (см. составы исходных систем), что и является вероятной причиной наблюдаемых высоких значений кислородных индексов растворов. Эти предположения, однако, не объясняют, почему значения $\Delta_f H^\circ_{298}$, рассчитанные по уравнению (1) на основе результатов термодинамического моделирования и полученные в результате экспериментов, согласуются (см. табл. 5), несмотря на очень большие величины Δy. Представляется целесообразным выполнение дополнительных исследований этого класса двойных оксидов, в том числе для проверки изложенных соображений. Поэтому для квазибинарных систем, содержащих оксиды Na, K, Cs, предложенный способ оценки двойных оксидов с использованием уравнения (1) не может быть рекомендован. По результатам исследований, его применение возможно для двойных оксидов систем, приведенных в табл. 6 (кроме содержащих натрий и калий).

Таким образом, выявлены системы $Э_1$–$Э_2$–O, в которых для оценки величин $\Delta_f H^\circ_{298}$ двойных оксидов – представителей этих систем – целесообразно применять предложенные методики расчета по уравнению (5) для оксидов множества I (см. табл. 3); по уравнению (1) для оксидов множества II (см. табл. 6) с учетом ограничительных условий (6)–(8).

Достаточно очевидно, что не только для исследованных, но и для всех двойных оксидов, образующихся в системах, приведенных в табл. 3 и 6, применение соответствующих вариантов расчета $\Delta_f H^\circ_{298}$ является возможным. Представляется также, что круг систем, в которых для оценки этих величин возможно применение уравнений (1) или (5), может быть значительно расширен, если учесть подобие (или близость) некоторых физико-химических свойств $Э_2$ и других элементов (например, Nb и Ta; Fe, Co и Ni и т.д.). Связь систем (или пар раствор – оксид), входящих в множества I

или II, с положением $Э_1$ в Периодической системе не является достаточно очевидной, поскольку в выборе объектов изучения мы были ограничены и использовали известные литературные данные.

В множестве I: $Э_1 \equiv$ Cu, Be, Mg, Zn, Cd, Y, Ce, La, Tl, Pb, Mn, Fe, Co, Ni; в множестве II: $Э_1 \equiv$ Li, предположительно, Na, K, Cs; Ca и Ba. В обоих множествах есть $Э_1$ одной подгруппы 2A (Be и Mg(I); Ca и Ba(II)). Известно, что Be и Mg образуют только характеристические оксиды MeO, в то время как Ca–CaO и CaO_2, Ba–BaO, Ba_2O и BaO_2 [17, 18, 20].

По-видимому, необходимо пояснить содержание выявленных закономерностей оценки энергетики образования двойных оксидов при использовании представлений об оксидном идеальном растворе продуктов взаимодействия. Традиционно энергетика образования j-го двойного оксида в стандартных условиях представляется в виде

$$\Delta_f H^\circ_{298}(j) = \sum_{i=2} m_i \Delta_f H^\circ_{298}(i) + \Delta H^\circ_{298}(\text{ox}), \qquad (9)$$

где m_i и $\Delta_f H^\circ_{298}(i)$ – числа молей i-х простых оксидов, образующих j-й двойной, и их стандартная энтальпия образования; ΔH°_{298} (ox) – энтальпия образования из i-х оксидов. При этом $i = 2$.

В предложенном способе величина $\Delta_f H^\circ_{298}$ для j-го двойного оксида представлена в общем виде уравнением (1) или

$$\Delta_f H^\circ_{298}(j) \approx \sum_{i>2} m_i^{\text{sol}} \Delta_f H^\circ_{298}(i) + \sum_{i-2} m_i^{\text{sol}}(i)(\min)\Delta_f H^\circ_{298}(i)(\min), \qquad (10)$$

При этом $i > 2$. Из сравнения (9) и (10) видно, что

$$\Delta H^\circ_{298}(\text{ox}) \neq \sum_{i-2} m_i^{\text{sol}}(i)(\min)\Delta_f H^\circ_{298}(i)(\min),$$
$$\sum_{i=2} m_i \Delta_f H^\circ_{298}(i) \neq \sum_{i>2} m_i^{\text{sol}}(i)\Delta_f H^\circ_{298}(i), \qquad (11)$$

так же как $m_i^{\text{sol}} \neq m_i$.

С учетом (1)–(4) нетрудно показать, что для j-х двойных оксидов $A_aB_bO_y$ множества I имеем

$$\Delta_f H^\circ_{298}(j) \approx \sum_{i=2} m_i^{\text{sol}}(i)(\max)\Delta_f H^\circ_{298}(i)(\max) + \sum_{i-2} m_i^{\text{sol}}(i)(\min)\Delta_f H^\circ_{298}(i)(\min), \qquad (12)$$

а для множества II:

$$\Delta_f H^\circ_{298}(j) \approx \sum_{i=2} m_i^{\text{sol}}(i)(\max)\Delta_f H^\circ_{298}(i)(\max) + 2\sum_{i-2} m_i^{\text{sol}}(i)(\min)\Delta_f H^\circ_{298}(i)(\min). \qquad (13)$$

Напомним, что i – общее количество составляющих раствор ИРПВ простых оксидов; $\sum_{i=2} m_i^{\text{sol}}(i)(\max)$ – сумма двух максимальных мольных содержаний оксидных составляющих ИРПВ обязательно из систем A–O ($A_mO_{n_{\max}}$) и B–O ($B_pO_{q_{\max}}$), $\sum_{i-2} m_i^{\text{sol}}(i)(\min)$ – сумма остальных мольных содержаний оксидных составляющих ИРПВ из систем A–O и/или B–O, а $\Delta_f H^\circ_{298}$ (i)(max) и $\Delta_f H^\circ_{298}(i)(\min)$ – соответствующие стандартные энтальпии образования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При использовании модели идеальных растворов продуктов взаимодействия [10], методологии термодинамического моделирования [12], заданных условий близости (равенства) атомных составов пар раствор ИРПВ – двойной оксид разработаны методики расчета $\Delta_f H^\circ_{298}$ двойных оксидов с привлечением результатов моделирования и величин $\Delta_f H^\circ_{298}$ простых оксидов. Методики использованы для сравнительного анализа расчетных и справочных значений $\Delta_f H^\circ_{298}$ свыше 100 двойных оксидов, представляющих ~90 систем $Э_1$–$Э_2$–O из элементов 1–8 групп и 2–6 периодов Периодической системы. Согласование расчетных и справочных значений $\Delta_f H^\circ_{298}$ двойных оксидов – ≤2.0%.

Дополнительная проверка применимости метода выполнена при сравнении рассчитанных величин $\Delta_f H^\circ_{298}$ для 63 оксидов с данными ИВТАНТЕРМО [23, 24]. Обнаружено, что максимальное различие не превышает ±2%, причем для множества I (табл. 2, оксиды под № 1, 3–7, 11–20, 22, 23, 29, 37, 38, 40–42, 44–46, 48, 53–55 и 57) среднее различие $\bar{\delta} \leq |1.15|$%, для множества II (табл. 5, оксиды под № 1–4, 7–11, 13–19, 21–32, 37, 38 и 40) значение $\bar{\delta} \leq |1.5|$%. Установлено, что изученные системы можно разделить на две группы с учетом применимости для расчетов $\Delta_f H^\circ_{298}$ оксидов различных вариантов предложенных методов. Рекомендованы системы $Э_1$–$Э_2$–O, в которых целесообразно использовать конкретный вариант предложенной методики для расчета неизвестных и коррекции известных значений $\Delta_f H^\circ_{298}$ двойных оксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32707).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цагарейшвили Д.Ш.* Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1977. 170 с.
2. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Термодинамические расчеты в металлургии. М.: Металлургия, 1993. 304 с.
3. *Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашинкин А.С.* Термодинамические методы в химии и металлургии. Алма-Ата: Рауан-Демеу, 1994. 255 с.
4. *Резницкий Л.А.* Кристаллоэнергетика оксидов. М.: Диалог-МГУ, 2000. 171 с.
5. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1997. 230 с.
6. Тезисы докладов Международной научно-практической конференции "Комплексное использование минеральных ресурсов Казахстана" / Под ред. Б.К. Касенова, М.Р. Бесенгалиева. Караганда: Изд. Карагандинского химико-металлургического института, 1998. 288 с.
7. *Moiseev G., Vatolin N.* // J. Thermal Analysis. 1997. V. 48. P. 1069.
8. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 2. С. 346.
9. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Там же. 1998. Т. 72. № 3. С. 358.
10. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Ильиных Н.И., Зайцева С.И.* // Докл. РАН. 1994. Т. 337. № 6. С. 775.
11. *Моисеев Г.К., Вяткин Г.П.* Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Учебное пособие. Челябинск: Изд. Южно-Уральского гос. ун-та, 1999. 257 с.
12. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 353 с.
13. *Yokokawa H.* // Spec. Issue. J. Nat. Chem. Labor. Industry. 1988. V. 83. P. 27.
14. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
15. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1554.
16. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Там же. 1997. Т. 71. № 3. С. 399.
17. *Zimmermann E., Hack K., Nenschultz D.* // CALPHAD. 1995. V. 19. № 1. P. 119.
18. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
19. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 986.
20. *Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С.* Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия, 1975. 416 с.
21. *Wyers G.P., Gordfunke E.H.P., Ouweltjes W.* // J. Chem. Thermodyn. 1989. V. 21. P. 1095.
22. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* Ильиных Н.И. // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 5. С. 620.
23. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1982. Вып. 1–10.
24. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1982. Т. 1–4.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2159–2164

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.1

РАСЧЕТ ВЕЛИЧИН S°_{298} И C°_{p298} ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МОДЕЛИ АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

© 2001 г. Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

Поступила в редакцию 09.01.2001 г.

Приведены результаты применения предложенного способа расчета величин S°_{298} и C°_{p298} для ~90 двойных оксидов в 80 системах. Сравнением с известными данными и рассчитанными по правилу Коппа–Неймана показано, что их среднее различие для S°_{298} и C°_{p298} составляет ≤|7| и ≤|4|% соответственно.

В [1] приведены результаты применения предложенного метода компьютерного эксперимента для оценки стандартных энтальпий образования двойных оксидов. Настоящая работа является продолжением [1] и посвящена проверке возможностей этого метода для определения стандартных энтропий и теплоемкостей двойных оксидов. Содержание метода описано в [1]. Его сущность заключается в следующем.

Для каждого оксида $A_aB_bO_y$ с известными характеристиками S°_{298} и C°_{p298} задавали состав исходной системы "*a* молей элемента A + *b* молей элемента B + 20 молей O_2" для последующего термодинамического моделирования. Все конденсированные фазы системы считали составляющими идеального раствора продуктов взаимодействия (ИРПВ) [2], т.е. составляющими раствора являлись все известные простые оксиды A_mO_n и B_pO_q в системах A–O и B–O. С использованием программного комплекса АСТРА.4, баз данных АСТРА.BAS [3] и АСТРА.OWN [4] выполняли термодинамическое моделирование [3] системы заданного состава при 300–3500 K с шагом по температуре 50–100 K, при общем давлении 10^5 Па. В результате расчетов определяли при каждой температуре числа молей составляющих (A_mO_n) и (B_pO_q) оксидного раствора, что позволяло найти суммарный кислородный индекс раствора ($\langle A_aB_bO_{y'}\rangle$, т.е. величину *y'*). При температуре, когда кислородные индексы раствора и исследуемого двойного оксида $A_aB_bO_y$ совпадают или близки ($y' \approx y$), фиксировался состав раствора, т.е. числа молей (m_i^{sol}) его *i*-х составляющих (A_mO_n) и (B_pO_q). Величины m_i^{sol} использовались для расчета S°_{298} и C°_{p298} исследуемого *j*-го оксида по уравнениям:

$$S^\circ_{298}(j) \approx \sum_i m_i^{sol} S^\circ_{298}(i), \quad (1)$$

$$C^\circ_{p298}(j) \approx \sum_i m_i^{sol} C^\circ_{p298}(i), \quad (2)$$

где $S^\circ_{298}(i)$ и $C^\circ_{p298}(i)$ являются известными характеристиками для каждого *i*-го простого оксида. Величины $S^\circ_{298}(j)$ и $C^\circ_{p298}(j)$ простых и двойных оксидов заимствованы из работ [5–13].

Приведем пример: оксид Mg_2TiO_4. Исходная система для термодинамического моделирования: 2 моля Mg + 1 моль Ti + 20 молей O_2. Составляющими раствора ИРПВ являются (MgO), (TiO), (TiO_2), (Ti_2O_3), (Ti_3O_5), (Ti_4O_7). В результате установили, что при ~2600 K разность кислородных индексов (Δy) раствора и оксида ≈0 и содержание указанных составляющих в растворе (m_i^{sol}, моли) равно 2.0, 4.25×10^{-4}, 0.9819, 1.41×10^{-3}, 2.36×10^{-3} и 1.815×10^{-3} соответственно. Используя численные значения $S^\circ_{298}(i)$ и $C^\circ_{p298}(i)$ из табл. 1, в результате расчетов по (1) и (2) получим $S^\circ_{298} \approx$ ≈ 103.75 и $C^\circ_{p298} \approx 129.4$ Дж/(моль K). По данным [5], для Mg_2TiO_4 эти величины равны 109.3 и 128.3 Дж/(моль K) соответственно.

Кроме того, стандартные энтропию и теплоемкость для двойных оксидов рассчитывали по аддитивному правилу Коппа–Неймана. В частности, для Mg_2TiO_4 получили $S^\circ_{298} \approx 2S^\circ_{298}(MgO) + S^\circ_{298}(TiO_2)$ и

Таблица 1. Известные величины S°_{298} и $C^\circ_{p\,298}$ (Дж/(моль K)) простых оксидов [5]

Оксид	S°_{298}	$C^\circ_{p\,298}$	Оксид	S°_{298}	$C^\circ_{p\,298}$
Al_2O_3	50.92	75.6	CdO	54.8	44.63
CuO	42.63	42.26	Y_2O_3	99.1	101.6
Cu_2O	93.14	62.42	BaO	70.4	47.32
Cu_3O_2	141.7 [7]	107.7 [7]	BaO_2	92.75 [9]	66.8 [9]
Cu_4O_3	187.2 [7]	159.9 [7]	Ba_2O	98.4 [10]	86.5 [10]
Cu_2O_3	100 [8]	102 [8]	GeO_2	62.3	61.56
Ga_2O_3	85.0	92.1	Ge_2O_3	150.6	109.9
MoO_2	46.28	55.9	NbO_2	54.5	57.5
MoO_3	77.74	75.0	Nb_2O_5	137.2	132.2
WO_2	50.54	55.4	La_2O_3	127.3	108.8
WO_3	75.9	73.14	Tl_2O	126.0	80.1
FeO	60.75	49.8	Tl_2O_3	159.0	108.2
Fe_2O_3	87.4	103.7	CrO_3	72.0	69.4
Fe_3O_4	146.4	145.0	Cr_2O_3	81.2	104.6 [11]
BeO	14.14	25.5	PbO	66.5 [11]	45.7 [11]
B_2O_3	54.0	65.2	PbO_2	68.6 [11]	61.2 [11]
SiO_2	41.84	43.85	Pb_2O_3	151.9	107.8
MgO	26.94	37.13	Pb_3O_4	211.3	154.9
UO_2	77.0	63.7	MnO	59.7	44.8
UO_3	96.1	81.6	MnO_2	53.05	54.2
U_3O_8	282.6	175.8	Mn_2O_3	110.5	98.8
U_4O_9	334.1	292.1	Mn_3O_4	155.6	148.2
TiO	34.77 [6]	40.0 [6]	CoO	53.0 [6]	52.7
TiO_2	50.0 [6]	55.2 [6]	Co_3O_4	102.9 [6]	123.5
Ti_2O_3	77.3 [6]	96.1 [6]	NiO	38.0	44.6
Ti_3O_5	127.1 [6]	155.0 [6]	Li_2O	37.6	54.25
Ti_4O_7	198.7 [6]	208.5 [6]	Li_2O_2	56.5	70.7
ZnO	43.6	40.25	Na_2O	115.9	72.2
Na_2O	75.06	69.1	CaO_2	84.0	82.8 [12]
Na_2O_2	95.0	89.25	ZrO_2	50.4	56.04
CaO	39.75	42.1	HfO_2	59.33	60.26

$C^\circ_{p298} \approx 2C^\circ_{p298}(MgO) + C^\circ_{p298}(TiO_2)$. Используя данные табл. 1, получим S°_{298} = 104.0 и C°_{p298} = = 129.5 Дж/(моль K). Сравнение величин стандартных энтропий и теплоемкостей, рассчитанных по (1) и (2), с известными из литературы и оцененными по правилу Коппа–Неймана позволяет более объективно судить о возможностях предлагаемого метода. Цель настоящей работы – его проверка на массиве использованных в работе [1] пар раствор ИРПВ – двойной оксид.

В табл. 2, 3 приведены стандартные энтропии и теплоемкости для 97 двойных оксидов, рассчитанные по (1) и (2), правилу Коппа–Неймана, и обнаруженные сведения об этих характеристиках (к сожалению, не для всех оксидов). Средние отклонения величин S°_{298} и C°_{p298}, рассчитанных по (1) и (2), от известных данных при допущении, что они являются корректными, составляют ±6.7 и ±3.6% соответственно. Практически такие же величины обнаружены при сравнении величин S°_{298}

Таблица 2. Известные величины S°_{298} и $C^\circ_{p\,298}$ (Дж/(моль K)) для некоторых двойных оксидов, множества I, рассчитанные по (1) и (2), а также по правилу Коппа–Неймана (номера систем оксид–раствор см. табл. 2 [1], в скобках – различие со справочными данными, %)

№ п/п	Справочные данные		Результаты моделирования		Расчет по правилу Коппа–Неймана	
	S°_{298}	$C^\circ_{p\,298}$	S°_{298} (sol)	$C^\circ_{p\,298}$ (sol)	S°_{298}	$C^\circ_{p\,298}$
1	–	–	72.4	73.55	72.0	69.0
2	–	–	128.4	134.0	127.6	134.4
3	131.8 ± 13 [6]	–	121.8 (–7.6)	118.9	120.4 (–8.6)	117.3
4	129.7 ± 8.4 [6]	–	120.0 (–7.5)	117.1	118.5 (–8.6)	115.4
5	141 [6]	148.6 [6]	130.4 (–7.5)	146.3 (1.5)	130.0 (–7.5)	146 (–1.5)
6	100.4 [5]	141.35 [5]	97.5 (–2.5)	143.6 (1.6)	96.4 (–4.0)	141.7 (0.25)
7	65.2 [6]	105.3 [6]	65.1 (–0.08)	101.2 (–3.9)	65.1 (–0.08)	101.1 (–3.9)
8	64.3 [5]	96.0 [5]	71.4 (11.2)	97.1 (1.1)	70.1 (9.0)	94.8 (–1.25)
9	88.4 [6]	96.9 [6]	86.2 (–2.5)	94.9 (–2.1)	91.9 (4.0)	98.6 (1.8)
10	131.8 [5]	128.1 [5]	123.0 (–6.7)	118.7 (–7.3)	123.0 (–6.7)	118.7 (–7.3)
11	80.6 [6]	115.9 [6]	78.5 (–2.7)	113.4 (–2.3)	78.5 (–2.7)	113.4 (–2.3)
12	74.6 [5]	91.6 [6]	76.9 (3.1)	92.4 (0.9)	76.9 (3.1)	92.4 (0.9)
13	127.7 [6]	147.1 [6]	126.8 (–0.7)	148.2 (0.7)	126.9 (–0.6)	147.6 (0.3)
14	109.3 [5]	128.3 [5]	103.8 (–5.1)	129.4 (0.8)	104 (–4.8)	129.5 (0.9)
15	67.7 [6]	82.6 [6]	69.3 (2.2)	81.6 (–0.4)	68.8 (1.6)	81 (–1.2)
16	118.8 [5]	111.1 [5]	107.8 (–9.4)	116.4 (4.9)	104.7 (–11.9)	112.1 (0.9)
17	101.2 [5]	109.4 [5]	105.5 (4.2)	113.9 (4.2)	102.8 (1.6)	110.3 (0.8)
18	–	127.6 [6]	94.0	115.5 (–9.4)	94.6	115.9 (–9.2)
19	93.8 [11]	–	94.1 (0.3)	96	93.6 (–0.2)	95.5
20	131.4 [6]	123.5 [6]	127.2 (–2.9)	122.6 (–0.7)	129.1 (–1.8)	124.4 (0.7)
21	131 ± 12.6 [11]	–	126.1 (–3.7)	119.6	121.4 (–7.6)	115.2
22	118.6 [6]	121.4 [6]	120.6 (1.7)	116.6 (–3.9)	119.5 (0.8)	113.4 (–6.6)
23	134.8 [11]	138.2 [11]	133.3 (–1.1)	142.5 (3.1)	131.0 (–2.8)	144 (4.2)
24	139.7 [6]	138.5 [6]	139.8 (0.05)	136.8 (–1.25)	139.8 (0.05)	136.8 (–1.25)
25	–	–	142.8	147.9	142.2	148.3
26	98.8 [4]	88.7 [4]	93.2 (–5.7)	82.5 (–7.0)	96.1 (–2.7)	82.0 (–7.6)
27	245.2 [4]	193.1 [4]	246.6 (0.6)	203.1 (5.2)	239.9 (–2.1)	196.3 (1.7)
28	178.8 [4]	147.9 [4]	171.8 (–3.9)	151.3 (2.3)	169.5 (–5.2)	149 (0.7)
29	109.6 [5]	94.6 [5]	100.4 (–8.4)	95.0 (0.4)	100.8 (–8.0)	92.8 (–1.9)
30	–	120.1 [6]	136.4	123.4 (2.8)	143.9	121.1 (0.8)
31	–	125.3 [5]	136.8	124.9	132.3	120.5(–3.8)
32	106.3 [6]	–	119.0 (11.9)	109.6	123 (15.7)	111.4
33	182.6 [11]	–	193.7 (6.1)	141.8	195 (6.8)	142.9
34	109.6 [5]	136.5 [5]	101.0 (–7.8)	130.9 (–4.4)	101.0 (–7.8)	130.8 (–4.4)
35	130.6 ± 12.6 [6]	–	122.8 (–6.0)	110.9	120.5 (–7.6)	108.2
36	117.2 [11]	101.4 [6]	117.0 (–0.2)	101.5 (0.2)	116.5 (–0.6)	100.9 (–0.5)
37	126.4 [11]	95.5 [11]	109.1 (–13.4)	90.4 (–5.3)	108.3 (–14.3)	89.6 (–6.2)
38	186.6 [6]	137.4 [6]	176.5 (–5.4)	136.6 (–0.6)	174.8 (–6.3)	135.2 (–1.6)
39	331.1 [5]	229.9 [5]	310.1 (–6.3)	229.3 (–0.03)	307.8 (–7.0)	225.9 (–1.8)
40	168.3 [11]	131.1 [11]	144.4 (–14.1)	121.1 (–7.6)	142.4 (–15.4)	118.8 (–9.4)

Таблица 2. Окончание

№ п/п	Справочные данные		Результаты моделирования		Расчет по правилу Коппа–Неймана	
	S°_{298}	$C^\circ_{p\,298}$	S°_{298} (sol)	$C^\circ_{p\,298}$ (sol)	S°_{298}	$C^\circ_{p\,298}$
41	105.4 [5]	124.6 [5]	108.4 (2.8)	121.6 (–2.4)	101.6 (–3.6)	120.4 (–3.4)
42	170.3 ± 8.4 [6]	144.6 [6]	166.6 (–2.2)	146.9 (1.6)	169.4 (–0.6)	144.8 (0.15)
43	104.6 [6]	99.8 [6]	107.3 (2.6)	100.2 (0.4)	109.7 (4.9)	100 (0.2)
44	89.1 [6]	86.4 [6]	101.3 (14)	89.5 (3.6)	101.5 (13.9)	88.6 (2.5)
45	131.8 [6]	–	129.7 (–1.6)	122.1	133 (0.9)	124.4
46	135.1 ± 13 [6]	127.4 [6]	136.3 (0.9)	125.0 (–1.8)	131.2 (–3.0)	122.5 (–3.9)
47	146.4 [6]	149.7 [6]	149.1 (1.8)	148.0 (–1.2)	147.1 (0.5)	148.5 (–0.8)
48	106.3 [6]	129.0 [6]	107.4 (1.0)	125.8 (–2.5)	111.7 (5.1)	125.4 (–2.8)
49	163.25 [11]	142.4 [11]	161.5 (–1.1)	151.7 (6.5)	171.5 (5.0)	154.8 (8.7)
50	93.9 [6]	89.5 [6]	101.8 (8.4)	93.6 (4.6)	105.6 (12.5)	93.6 (4.6)
51	145.2 [5]	132.9 [5]	163.1 (12.3)	145.4 (9.4)	166.3 (14.5)	143.4 (7.9)
52	146.0 [6]	133.8 [6]	123.0 (–15.8)	116.6 (–13)	132.8 (–9.0)	119.2 (–10.9)
53	129.3 [6]	113.8 [6]	113.7 (–12)	119.1 (4.4)	138.5 (7.1)	124.8 (9.7)
54	99.6 [6]	–	97.4 (–2.2)	104.5	103 (3.4)	107.9
55	158.6 [11]	–	141.3 (–11)	145.2	147.8 (–6.8)	149.2
56	113.0 [11]	157.2 [6]	124.7 (10.4)	121.9 (–22.5)	106.3 (–5.9)	110.6 (–29.6)
	134.7 ± 6.3 [6]		124.7 (–7.4)	121.9	106.3 (–21.1)	
57	137.3 [11]	–	116.0 (–15.5)	118.6	112 (–18.4)	116.2
58	137.3 [11] 117.2 [6]	130.0 [11]	133.4 (–2.8)	131.0 (0.8)	128.9 (–6.1)	125.8 (–3.2)
59	134.8 [11]	157.2 [6]	134.9 (0)	152.7 (–2.9)	140.4 (4.2)	156.4 (–0.5)
60	85.8 ± 6.3 [6]	–	88.0 (2.6)	99.8	88 (2.6)	99.8

и C°_{p298}, полученных по правилу Коппа–Неймана, с известными: ±7.0 и ±3.4% соответственно. Кроме того, для 46 оксидов (№№ 3, 5, 7, 11–13, 15–17, 19, 20, 22, 37, 38, 42, 45, 47, 48, 53–55, 57 в табл. 2, и №№ 1, 2, 4, 7, 11–17, 21, 23–27, 29–32, 37, 38 и 40 в табл. 3 выполнено сравнение рассчитанных величин S°_{298} и C°_{p298} с данными ИВТАНТЕРМО [14, 15]. Выявлено, что $\bar{\delta}(S^\circ_{298}) = \pm 5.5\%$ и $\bar{\delta}(C^\circ_{p298}) = \pm 3.4\%$.

Таким образом, в целом средняя погрешность расчетной оценки S°_{298} при всех вариантах сравнения $\leq |7.0|\%$, а $C^\circ_{p298} \leq |4|\%$. Отметим, что согласование расчетных и литературных данных для C°_{p298} в ~2 раза выше, чем для S°_{298}.

Как уже упоминалось, нам не удалось для ряда оксидов найти литературные сведения об их свойствах. Основываясь на выполненном анализе, мы сочли возможным их оценить. При этом значения свойств рассчитаны как среднеарифметические по данным нашей методики и по правилу Коппа–Неймана (табл. 4).

Таким образом, нами выполнен анализ возможности использования предложенного метода расчета величин S°_{298} и C°_{p298} на массиве из ~90 оксидов, входящих в 80 систем $Э_1$–$Э_2$–О. По сравнению с [1] из рассмотрения исключены двойные оксиды и системы, содержащие калий, поскольку в [1] показано, что необходимы дополнительные исследования выявления причин очень больших различий кислородных индексов между растворами ИРПВ и двойными оксидами с участием калия при одинаковых содержаниях $Э_1$ и $Э_2$ в них. Установлено, что предложенная методика позволяет оценивать неизвестные значения S°_{298} и C°_{p298} с погрешностями соответственно $\leq |7.0|$ и $\leq |4|\%$. Оценены неизвестные свойства 22 оксидов. Из результатов работы [1] и настоящего исследования можно сделать вывод, что предложенная

Таблица 3. Величины S°_{298} и $C^\circ_{p\,298}$ (Дж/моль К)) для некоторых двойных оксидов множества II

№ п/п	Справочные данные		Результаты моделирования		Расчет по правилу Коппа–Неймана	
	S°_{298}	$C^\circ_{p\,298}$	S°_{298} (sol)	$C^\circ_{p\,298}$ (sol)	S°_{298}	$C^\circ_{p\,298}$
1	–	–	137.0	138.5	133.7	135.8
2	51.7 [6]	59.9 [6]	47.5 (–8.1)	59.9 (0)	45.8 (–11.4)	58.2 (–2.5)
3	91.76 [5]	109.9 [5]	90.3 (–1.7)	111.4 (1.3)	87.6 (–4.6)	109.5 (–0.4)
4	91.6 [5]	110.3 [5]	88.4 (–3.5)	110.6 (0.3)	88.0 (–3.9)	110.3 (0)
5	–	–	216.6	277.3	213.5	274.8
6	–	–	200.7	273.0	200.7	273.0
7	79.83 [5]	100.6 [5]	82.8 (3.5)	101.0 (0.4)	79.4 (–0.5)	98.1 (–2.5)
8	75.3 [6]	81.3 [6]	68.5 (–9.0)	84.2 (3.5)	62.5 (–17.0)	79.0 (–2.9)
9	198.2 [6]	173.0 [6]	226.6 (14.3)	182.0 (5.2)	208.8 (5.3)	185.2 (7.1)
10	70.4 [6]	73.4 [6]	73.1 (3.9)	79.0 (7.7)	63.0 (–10.5)	72.4 (–1.4)
11	121.8 [6]	131.4 [6]	145.7 (19.6)	137.5 (4.6)	125.0 (2.6)	124.3 (–5.4)
12	173.6 [6]	193.5 [6]	200.2 (15.7)	195.4 (1.0)	175.1 (0.9)	179.5 (–7.2)
13	233.9 [6]	252.3 [6]	252.7 (8.0)	251.8 (–0.2)	225.1 (–3.8)	234.7 (–11.6)
14	113.8 [6]	111.9 [6]	135 (18.9)	125.1 (9.9)	116.9 (2.8)	112.9 (0.9)
15	117 ± 13 [6]	–	125.5 (12.2)	116.1	106.2 (–10.2)	100.7
16	161.5 [5]	141 [5]	177.3 (8.1)	156.9 (11.3)	151.0 (–5.7)	142.2 (–0.9)
17	88.3 [6]	84.6 [6]	96.7 (9.5)	98.8 (16.8)	81.2 (–3.9)	86.4 (2.1)
20	141.6 [13]	126.6 [13]	127.7 (–9.8)	129.6 (2.3)	122.1 (–13.8)	126.5 (0)
21	104.9 [5]	104.0 [5]	100.0 (–4.6)	113.0 (8.6)	93.8 (–10.6)	107.3 (3.2)
22	114.2 [5]	119.8 [5]	92.9 (–18.6)	119.8 (0)	90.7 (–20.6)	117.8 (–1.7)
	120.8 [6]	112.8 [6]	92.9 (23.1)	119.8 (6.2)	90.7 (–24.9)	117.8 (4.2)
23	93.6 [5]	97.7 [5]	95.9 (2.4)	102.9 (5.4)	89.75 (–4.2)	97.3 (–0.4)
24	234.7 [5]	239.6 [5]	229.4 (–2.2)	245.9 (2.6)	219.3 (–6.6)	236.7 (–1.2)
25	100.1 [5]	99.2 [5]	93.0 (–7.0)	100.8 (1.6)	90.1 (–10)	98.1 (–1.1)
26	81.9 [5]	86.5 [5]	88.8 (8.3)	89.9 (3.3)	84.6 (3.2)	86.0 (–1.1)
27	–	–	106.4	108.0	102.0	103.7
29	122.6 [5]	117.3 [5]	126.1 (2.8)	125.0 (6.6)	117.5 (–4.2)	117.1 (–0.2)
30	126.4 [5]	113.2 [5]	125.8 (–0.5)	124.5 (9.9)	115.7 (–8.5)	115.2 (1.8)
31	145.4 [5]	153.8 [5]	133.3 (–8.3)	151.4 (–1.6)	127.2 (–12.5)	145.8 (–5.2)
32	188.8 [5]	192.9 [5]	171.4 (–9.2)	192.0 (–0.5)	166.9 (–11.6)	187.9 (–2.6)
33	176.9 [4]	135.3 [4]	194.3 (9.6)	137.9 (1.9)	183.5 (3.7)	136.9 (1.2)
34	151.5 [4]	117.4 [4]	153.6 (1.4)	106.4 (–9.4)	163.6 (8.0)	109.7 (–6.5)
35	420.0 [4]	360.2 [4]	470.0 (11.9)	352.3 (–2.2)	424.5 (1.1)	353.3 (–1.9)
36	111.7 [4]	90.6 [4]	122.5 (10.9)	89.5 (–1.2)	113.0 (2.3)	89.6 (1.2)
37	148.5 [5]	125.1 [5]	123.2 (–17.0)	124.6 (–0.4)	121.3 (–18.3)	122.9 (1.7)
38	108 [6]	102.4 [6]	124.5 (15.4)	106.0 (3.5)	120.4 (11.6)	102.5 (≈0)
39	122.2 [5]	108.3 [5]	132.8 (8.7)	110.25 (1.8)	129.8 (6.2)	107.6 (–0.6)
40	109.6 [5]	89.8 [5]	118.0 (7.6)	94.7 (5.2)	112.3 (2.4)	91.2 (1.6)

Примечание. Номера систем оксид–раствор см. табл. 5 в [1]. Обозначения см. табл. 2.

Таблица 4. Рассчитанные S°_{298} и $C^\circ_{p\,298}$ (Дж/(моль K)) для некоторых двойных оксидов

Оксид	S°_{298}	$C^\circ_{p\,298}$	Оксид	S°_{298}	$C^\circ_{p\,298}$
$CuAlO_2$	72.2 ± 5.0	71.3 ± 2.9	PbB_2O_4	*	109.5 ± 4.4
$CuGa_2O_4$	128.0 ± 9.0	134.2 ± 5.4	$MnMoO_4$	*	123.2 ± 4.9
$CuMoO_4$	*	118.1 ± 4.7	$CoTiO_3$	*	106.2 ± 4.2
$CuWO_4$	*	116.2 ± 4.6	Co_2SiO_4	*	145.2 ± 5.8
$ZnAl_2O_4$	94.3 ± 6.6	*	$CoMoO_4$	*	117.4 ± 4.7
$ZnTiO_3$	*	95.7 ± 3.8	Li_2UO_4	135.35 ± 9.5	137.1 ± 5.5
$ZnMoO_4$	*	117.4 ± 4.7	$NiTiO_3$	*	99.8 ± 4.0
$CdFe_2O_4$	142.5 ± 10.0	148.1 ± 5.9	$Li_6Zr_2O_7$	215.0 ± 15.0	276.0 ± 11.0
$CeNbO_4$	140.1 ± 9.8	*	Li_8ZrO_6	200.7 ± 14.0	273.0 ± 10.9
$LaNbO_4$	134.5 ± 9.4	*	$NaNbO_3$	*	108.4 ± 4.3
$CeFeO_3$	*	110.5 ± 4.4	$CaGeO_3$	104.2 ± 7.3	105.8 ± 4.2

* Известные значения приведены в табл. 2.

методика позволяет по данным одного компьютерного эксперимента с использованием модели ИРПВ [2] рассчитать величины $\Delta_f H^\circ_{298}$ [1], S°_{298} и C°_{p298} для двойного оксида с точностью, достигаемой в физических экспериментах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32707).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2150.
2. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Ильиных Н.И., Зайцева И.С.* // Докл. РАН. 1994. Т. 337. № 6. С. 775.
3. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 353 с.
4. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1997. 230 с.
5. *Yokokawa H.* // J. Nat. Chem. Lab. Industry. 1988. V. 83. P. 27.
6. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
7. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1554.
8. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Там же. 1997. Т. 71. № 3. С. 399.
9. *Zimmerman E., Hack K., Neuschultz D.* // CALPHAD. 1995. V. 19. № 1. P. 119.
10. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
11. *Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С.* Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия, 1975. 416 с.
12. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 986.
13. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Ильиных Н.И.* // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 5. С. 620.
14. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1982. Вып. 1–10.
15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1982. Т. 1–4.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2165–2173

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ ПЕРВОЙ И ВТОРОЙ ГЕНЕРАЦИИ С КОНЦЕВЫМИ АЛЛИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В ОБЛАСТИ 0–340 K

© 2001 г. М. В. Рябков, Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев

Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета

E.mail: lebedev@chem.unn.runnet.ru

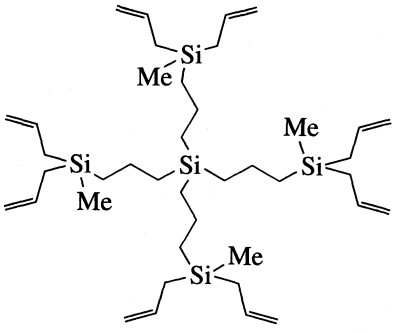
Поступила в редакцию 17.04.2001 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре изучены температурные зависимости теплоемкости карбосилановых дендримеров первой и второй генерации с концевыми аллильными группами в области 6–340 K с погрешностью ~0.2%. Выявлено, что дендример первой генерации в изученной области температуры существует в кристаллическом, стеклообразном, переохлажденном жидком и жидком состояниях; дендример второй генерации – только в стеклообразном и жидком состояниях. По полученным экспериментальным данным определены термодинамические характеристики плавления дендримера первой генерации, параметры стеклования и стеклообразного состояния обоих дендримеров; рассчитаны термодинамические функции дендримеров области 0–340 K. По абсолютным значениям энтропий дендримеров вычислены их стандартные энтропии образования их простых веществ при 298.15 K, а также энтропии реакции синтеза дендримера второй генерации присоединением молекул диаллилметилсилана к аллильным группам дендримера первой генерации для области 0–340 K.

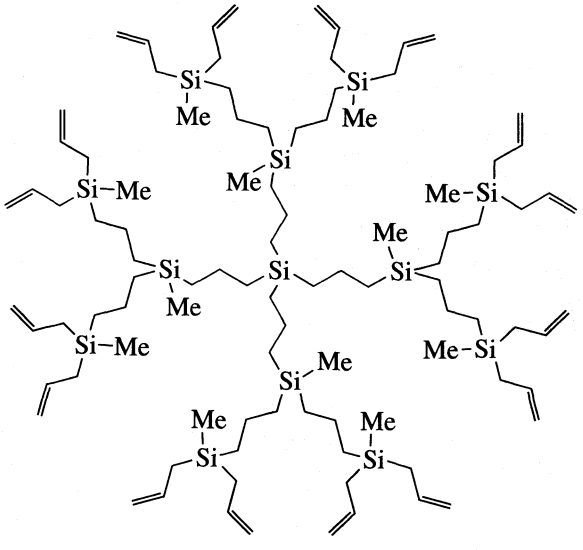
Дендримеры – новая область химии, активно развивающаяся в последнее время [1–4]. Синтезу, исследованию свойств и поиску путей практического применения дендримеров посвящено большое число работ [1–5]. Однако только в [5–8] подробно описаны результаты калориметрических исследований дендритного перфторфенилгермана [6, 7] и карбосиланового дендримера первой генерации с концевыми метоксиундециленатными группами [8].

Наша программа исследований термодинамики карбосилановых дендримеров предусматривает изучение термодинамических свойств дендримеров, их основных частей (матриц и спейсеров с мезогенными группами) и термодинамических характеристик процессов "сборки" дендримеров при взаимодействии матриц и спейсеров с мезогенными группами; сравнение свойств дендримера с рассчитанными по свойствам его составных частей как аддитивных значений с целью оценки различий их поведения в свободном и связанном в дендримере состояниях.

Изученные в настоящей работе карбосилановые дендримеры первой и второй генерации имеют следующие состав и структуру:



G-1(All)$_8$ и



G-2(All)$_{16}$.

Под химическими формулами приведенных дендримеров даны их принятые обозначения [9], где G – генерация, 1 и 2 – номера генераций, All – аллильные группы на внешней сфере молекул дендримеров, причем число их определяется номером генерации: у G-1 их 8, G-2 – 16, G-3 – 32 и т.д.

Целью настоящей работы является калориметрическое изучение температурных зависимостей теплоемкости дендримеров G-1$(All)_8$ и G-2$(All)_{16}$ в области 6–340 K, выявление физических превращений при их нагревании и охлаждении в указанной области температуры; определение по полученным экспериментальным данным характеристик термодинамических превращений, расчет термодинамических функций дендримеров в области 0–340 K, вычисление стандартных значений энтропий образования изученных соединений при 298.15 K и энтропии реакции взаимодействия G-1$(All)_8$ с 8 молекулами диаллилметилсилана и образованием G-2$(All)_{16}$ в области 0–340 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дендримеры G-1$(All)_8$ и G-2$(All)_{16}$ (брутто-формулы $C_{40}H_{76}Si_5$ и $C_{96}H_{188}Si_{13}$, M = 697.40 и 1707.65 г/моль соответственно) приготовлены в ИСПМ им. Н.С. Ениколопова (Москва) по методике, подробно описанной в [9]. Для G-1$(All)_8$ найдено (мас.%): C 68.43, H 10.98, Si 19.82; вычислено, %: C 68.88, H 10.65, Si20.13; для G-2$(All)_{16}$: C 67.52, H 11.07, Si 21.46; вычислено: C 67.52; H 11.10, Si 21.38. Молекулярные массы определены методом ГПХ (M_n = 661, M_w/M_n = 1.01; 1360 и 1.01 соответственно). Очистку соединений проводили методом ВЭЖХ (прибор KNAUER, колонка "Vertex"). Содержание основного вещества в образцах дендримеров: 99 мас. % в G-1$(All)_8$ и 98 мас. % в G-2$(All)_{16}$. Примеси не идентифицированы. Однако, вероятнее всего в G-1$(All)_8$ в качестве примесей содержится G-2$(All)_{16}$, в G-2$(All)_{16}$ – G-1$(All)_8$. При обычных условиях оба соединения представляли собой вязкие жидкости светло-желтого цвета. Структуры изученных образцов подтверждены результатами ЯМР–H-спектроскопии (прибор "Bruker WP-250") [9].

Для измерения теплоемкости C_p°, температур и энтальпий физических превращений использовали теплофизическую установку марки БКТ-3 – полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в [10, 11]. По результатам калибровок и поверок калориметра установлено, что погрешность измерения теплоемкости веществ при гелиевых температурах находится в пределах 2%; при повышении температуры до 40 K погрешность уменьшается до 0.5% и до ~0.2% в области 40–340 K. Температуры фазовых переходов первого рода могут быть определены с погрешностью до 0.02 K, энтальпии переходов – с погрешностью 0.5%.

В калориметрическую ампулу адиабатического вакуумного калориметра было помещено 0.1513 г G-1$(All)_8$, а при изучении G-2$(All)_{16}$ – 0.2518 г. В семи сериях измерений, номера которых отражают последовательность проведения экспериментов, получено 383 экспериментальных значения C_p° для дендримера первой генерации, в трех сериях измерений для дендримера второй генерации получено 250 экспериментальных точек C_p°. Теплоемкость измеренного образца G-1$(All)_8$ составляла ~40% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом в интервале 6–40 K, 15% – в области 40–140 K и ~20% в области 140–340 K, а для G-2$(All)_{16}$: 50, 21 и 29%, соответственно. Усреднение экспериментальных точек C_p° проводили на ЭВМ. Среднеквадратичное отклонение от соответствующих усредняющих кривых для G-1$(All)_8$ и G-2$(All)_{16}$ составило 0.07% в интервале 6–50 K, 0.05% в интервале 80–220 K и 0.02% – в области 240–340 K. Все экспериментальные точки C_p° и усредняющие кривые представлены на рис. 1 и 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. При охлаждении G-1$(All)_8$ и G-2$(All)_{16}$ от ~20°C до температуры начала измерений ~80 K со скоростью ~0.01 K/с в условиях нашей аппаратуры оба соединения переохлаждались, а затем стекловались. В результате последующего нагревания в процессе измерения теплоемкости G-1$(All)_8$ в интервале 62–73 K проявлялась аномалия теплоемкости (кривая БВГ на рис. 1). Дальнейшее нагревание дендримеров привело к их расстекловыванию G-1$(All)_8$ в интервале 150–160 K (кривая ДЕ, рис. 1), а G-2$(All)_{16}$ в интервале 170–190 K (кривая БД, рис. 2). Продолжение измерений теплоемкости, образовавшейся переохлажденной жидкости G-1$(All)_8$, вызвало ее самопроизвольную кристаллизацию при 175 K, о чем судили по интенсивному тепловыделению.

После кристаллизации теплоемкость дендримера описывает уже кривая АЗИ. Плавление кристаллов начиналось при ~180 K. Процессу плавления соответствует кажущаяся теплоемкость (ЗИКЛ) с разрывом графика $C_p^\circ = f(T)$ при 222.8 K. В результате медленного охлаждения жидкости от $T > T_{пл}^\circ$ удалось получить значения теплоемкости переохлажденной жидкости, начиная от 207 K, что на 15 K ниже температуры плавления. Попытки остановить охлаждение или нагревание жидкости в интервале 170–207 K всякий раз приводили к ее спонтанной кристаллизации, что, в общем, характерно многим переохлаждающимся жидкостям [12].

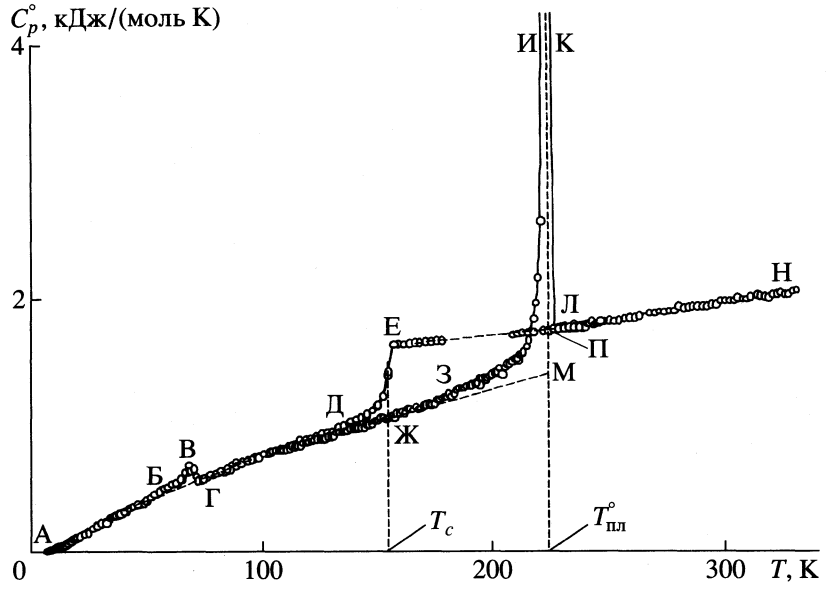


Рис. 1. Теплоемкость карбосиланового дендримера первой генерации G-1(All)$_8$. АМ – кристаллический, АЖ – стеклообразный, ЕП – переохлажденный жидкий, ПН – жидкий, ДЕ – теплоемкость в интервале расстекловывания, ЖЕ – увеличение теплоемкости при расстекловывании, ЗИКЛ – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления, БВГ – теплоемкость в интервале аномалии, БГ – нормальный ход теплоемкости (пунктир) в интервале аномалии, T_c° – температура стеклования, $T_{пл}^\circ$ – температура плавления.

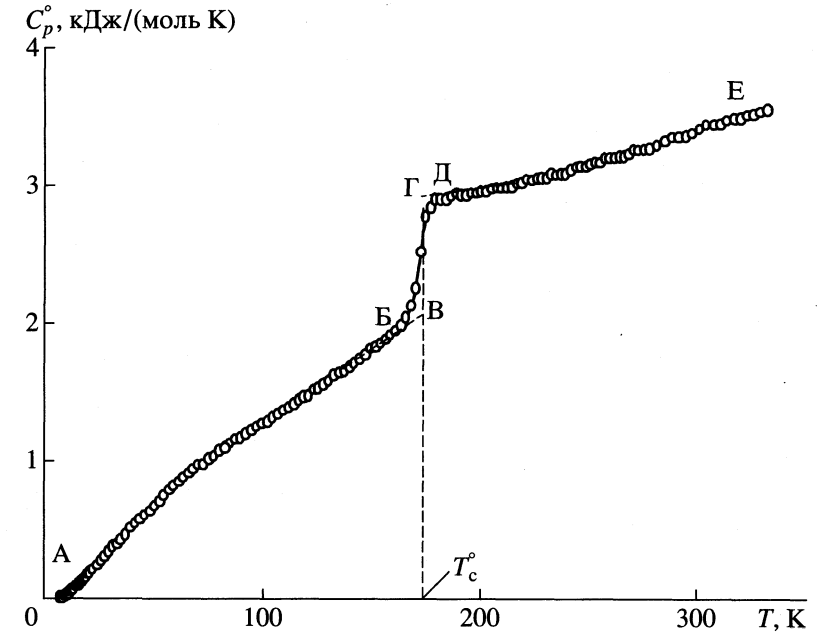


Рис. 2. Теплоемкость карбосиланового дендримера второй генерации G-2(All)$_{16}$:
АВ – стеклообразный, ГЕ – жидкий, БД – теплоемкость в интервале расстекловывания, ВГ – увеличение теплоемкости при расстекловывании, T_c° – температура стеклования.

При измерении C_p° переохлажденной жидкости G-2(All)$_{16}$ ее кристаллизация не наступала, и специальные опыты по кристаллизации в условиях нашей аппаратуры успеха не имели. Таким образом, в условиях нашей аппаратуры в изученном интервале температур дендример G-(All)$_{16}$ существовал лишь в стеклообразном и жидком состояниях (рис. 2). В остальном, теплоемкости обоих

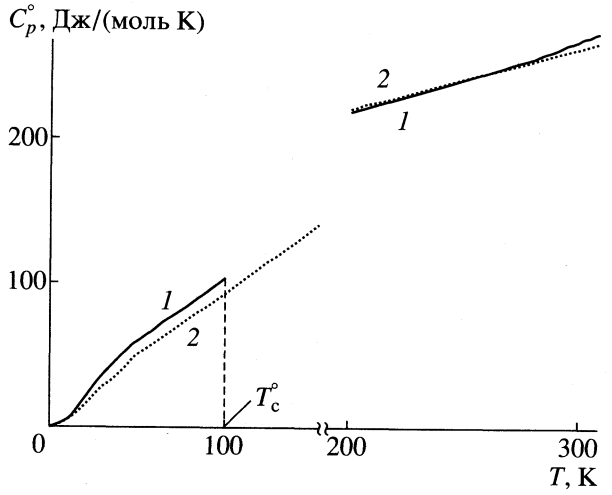


Рис. 3. Экспериментальные (*1*) и рассчитанные (*2*) значения C_p° диаллилметилсилана (при $T > 200$ K диаллилметилсилан жидкий, а при $T < 150$ K – стеклообразный).

соединений не имели каких-либо особенностей: они плавно увеличивались с ростом температуры (рис. 1 и 2). Теплоемкости G-1(All)$_8$ в стеклообразном и кристаллическом состояниях совпадали в пределах погрешностей измерений. Представлялось интересным сравнить теплоемкости исходного мономера для синтеза исследуемых дендримеров $(CH_3)HSi(All)_2$, включенного в состав исследуемого карбосиланового дендримера второй генерации, и в индивидуальном состоянии. Теплоемкость $(CH_3)HSi(All)_2$ была измерена нами ранее и результаты опубликованы в [13].

Теплоемкость диаллилметилсилана, включенного в состав дендримера второй генерации вычислена по полученным в настоящей работе результатам по уравнению (см. формулы дендримеров) для области 0–340 K:

$$C_p^\circ[(CH_3)HSi(All)_2] = \\ = \{C_p^\circ[G\text{-}2(All)_{16}] - C_p^\circ[G\text{-}1(All)_8]\}/8. \quad (1)$$

Расчетные данные и данные [13] представлены на рис. 3. Теплоемкость, рассчитанная по (1), для диаллилметилсилана в составе стеклообразного дендримера ~ на 20% меньше C_p° стеклообразного диаллилметилсилана по данным [13], а для жидких объектов теплоемкости близки. Причем, при $T < 290$ K величина C_p° диаллилметилсилана немного больше C_p° диаллилметилсилана, включенного в дендример, а при $T > 290$ K – наоборот. Наблюдаются различия от –3.8% до + 2.8%, при $T = 290$ K теплоемкости совпадают.

Снижение теплоемкости диаллилметилсилана при включении его в дендример по сравнению с его теплоемкостью в свободном состоянии (оба вещества стеклообразные) связано, конечно, с уменьшением вклада в теплоемкость решеточных колебаний у первого, по сравнению со вторым. Убыль не компенсируется возросшим у него числом атомных колебаний, поскольку в этой области температуры они еще сравнительно слабо возбуждены. Другая картина наблюдается для сравниваемых объектов в жидком состоянии, поскольку при повышении температуры вклад атомных колебаний уже существенен, и он компенсирует различие вкладов решеточных колебаний.

Термодинамические характеристики плавления G-1(All)$_8$. Плавление кристаллов дендримера первой генерации неизотермично и протекает в интервале 170–225 K. За температуру плавления принято значение $T_{пл}^\circ = 222.8$ K, соответствующее максимальной кажущейся теплоемкости в интервале плавления $C_{p,\,макс}^\circ = 36.94$ кДж/(моль K) (нормальное значение C_p° в этом интервале ~2 кДж/(моль K). Энтальпию плавления $\Delta H_{пл}^\circ = 39.2 \pm 1.2$ кДж/моль измерили в трех опытах ($\Delta H_{пл}^\circ = 40.76$, 39.55, 37.53 кДж/моль), методом непрерывного ввода энергии, описанным, например, в [12]. Энтропию плавления $\Delta S_{пл}^\circ = 175.9 \pm 1.2$ Дж/(моль K) вычислили по значениям энтальпии плавления и температуре плавления

$$\Delta S_{пл}^\circ = \Delta H_{пл}^\circ / T_{пл}^\circ. \quad (2)$$

Параметры стеклования и стеклообразного состояния. В табл. 1 приведены параметры стеклования и стеклообразного состояния изученных соединений. Интервалы стеклования определены графически: для G-1(All)$_8$ начало расстеклования соответствует точке Д, а конец – точке Е (рис. 1);

Таблица 1. Параметры стеклования и стеклообразного состояния карбосилановых дендримеров первой G-1(All)$_8$ и второй G-1(All)$_{16}$ генерации с концевыми аллильными группами ($p = 101.325$ кПа, ΔT – интервал стеклования)

Вещество	ΔT, K	T_c, K	$\Delta C_p^\circ(T_c)$	$S_к^\circ$	S_0°	H_0°(с)–H_0°(к), кДж/моль
			Дж/(моль K)			
G-1(All)$_8$	150–160	154	405.5	44	58	17.6
G-2(All)$_{16}$	170–180	172	810.0	206	–	–

для G-2(All)$_{16}$ – точкам Б и Д соответственно (рис. 2). Увеличение теплоемкости $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$ при расстекловании G-1(All)$_8$ найдено графически (отрезок ЖЕ, рис. 1). Конфигурационные энтропии $S_к^\circ$ вычислили по формуле, предложенной в [14]:

$$S_к^\circ = \Delta C_p^\circ(T_c^\circ)\ln T_c^\circ/T_2^\circ, \qquad (3)$$

где T_2° – температура Кауцмана [15], значение T_c°/T_2° для мономерных и полимерных стекол равно 1.29 ± 0.13 [14, 16]. Для дендримера первой генерации $T_2^\circ = 138$ K найдена из энтропийной диаграммы (рис. 4) [16] – это гипотетическая температура, при которой энтропии вещества в стеклообразном и кристаллическом состояниях одинаковы. В [14, 17] отмечено, что численное значение $S_к^\circ$ близко к значению S_0° и ее можно использовать для оценки абсолютных значений энтропии стеклообразных веществ [17].

Различие энтальпий G-1(All)$_8$ в стеклообразном и кристаллическом состояниях при $T = 0$ K рассчитали по формуле

$$H_0^\circ(\text{с}) - H_0^\circ(\text{к}) = \int_0^{T_{пл}^\circ} \{C_p^\circ(\text{к}) - C_p^\circ(\text{а})\}dT + \Delta H_{пл}^\circ, \qquad (4)$$

где C_p°(к) и C_p°(а) – температурные зависимости теплоемкости G-1(All)$_8$ кристаллическом (к) и аморфном (а) – стеклообразном и жидком состояниях (кривые АЖМ и АЖЕП соответственно на рис. 1).

Нулевая энтропия этого соединения в стеклообразном состоянии вычислена по уравнению

$$S_0^\circ = \int_0^{T_{пл}^\circ} \{C_p^\circ(\text{к}) - C_p^\circ(\text{а})\}d\ln T + \Delta S_{пл}^\circ. \qquad (5)$$

Для G-1(All)$_8$ значение $S_к^\circ$ существенно меньше S_0°, вопреки обычно наблюдаемому примерному их равенству [17]. Отношение $T_c^\circ/T_2^\circ = 1.11$ также несколько меньше обычного [14, 16]. Сравнивая значения параметров стеклования и стеклообразного состояния G-1(All)$_8$ и G-2(All)$_{16}$ (табл. 1) можно отметить, что T_c° дендримера второй генерации на 18 K больше, чем у дендримера первой генерации.

Термодинамические характеристики аномалии теплоемкости. Она проявлялась всякий раз при нагревании и охлаждении G-1(All)$_8$ независимо от его физического состояния в интервале 62–73 K. За температуру аномалии $T_{ан}^\circ = 69.1$ K приняли значение, соответствующее максимальной теплоемкости $C_{p,\,макс}^\circ = 477.7$ Дж/(моль K) в интервале проявления аномалии. Избыточные энтальпия $\Delta H_{ан}^\circ = 414.2$ кДж/моль и энтропия $\Delta S_{ан}^\circ = 6$ Дж/(моль K) аномалии вычислены как разность интегралов по T и $\ln T$ температурных зависимостей C_p° (кривые БВГ и БГ на рис. 1). Природа аномалии не совсем ясна, но то, что она воспроизводилась для образца как в стеклообразном, так и в кристаллическом его состояниях как при нагревании, так и охлаждении, дает основание высказать предположение, что ее возникновение связано с возбуждением колебаний тех или иных атомных групп в молекулах G-1(All)$_8$ и отнести ее к релаксационным переходам типа "порядок $\rightleftharpoons$ беспорядок".

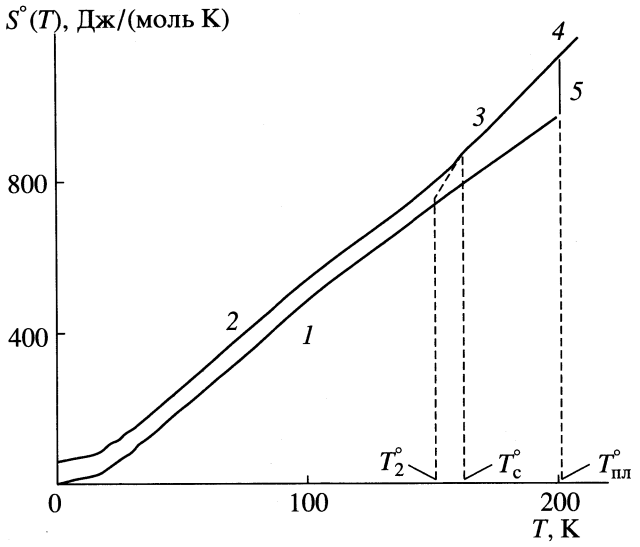


Рис. 4. Энтропийная диаграмма дендримера первой генерации: *1* – кристаллический, *2* – стеклообразный, *3* – переохлажденный жидкий, *4* – жидкий, *5* – энтропия плавления, T_2° – температура Кауцмана, остальные обозначения см. рис. 1.

Термодинамические функции. Для расчета термодинамических функций (табл. 2 и 3) использовали температурные зависимости теплоемкости G-1(All)$_8$ и G-2(All)$_{16}$

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T), \qquad (6)$$

где D – функция теплоемкости Дебая, а n и Θ_D – специально подобранные параметры. Для G-1(All)$_8$ величина $n = 10$, значение $\Theta_D = 61.08$ K; для G-2(All)$_{16}$ – $n = 39$ и $\Theta_D = 72.74$ K. С приведенными n и Θ_D (6) описывает экспериментально измеренные значения C_p° для G-1(All)$_8$ в интервале 6–12 K с погрешностью ~1.75%, а G-2(All)$_{16}$ в интервале 8–17 K с погрешностью ~1.9%. При расчете функций полагали, что при $T < 6$ K (6) воспроизводит

Таблица 2. Термодинамические функции карбосиланового дендримера первой генерации G-1(All)$_8$, M = 697.41 г/моль

T, K	C_p°, Дж/(моль K)	$H_T^\circ - H_0^\circ$, кДж/моль	S_T°, Дж/(моль K)	$-[G_T^\circ - H_0^\circ]$, кДж/моль
		Стеклообразное состояние		
0	0	0	58	0
5	2.556	0.0032	58.85	0.2911
10	21.62	0.0554	65.29	0.5976
15	49.86	0.2286	78.94	0.9555
20	85.08	0.5685	98.26	1.397
25	118.1	1.074	120.7	1.943
30	164.0	1.778	146.2	2.609
35	191.9	2.663	173.5	3.408
40	227.6	3.718	201.6	4.345
45	254.7	4.924	230.0	5.424
50	289.2	6.279	258.5	6.645
60	368.4	9.589	318.6	9.527
70	389	13.41	377.4	13.01
80	436.8	17.52	432.3	17.06
90	481.1	22.13	486.5	21.66
100	536.9	27.25	540.4	26.79
110	566.6	32.80	593.4	32.47
120	602	38.64	644.1	38.65
130	641.2	44.85	693.8	45.34
140	675.1	51.44	742.6	52.52
150	714.1	58.39	790.5	60.19
154	728.1	61.27	809.5	63.39
		Переохлажденная жидкость		
154	1134	61.27	809.5	63.39
160	1142	68.10	853.0	68.38
170	1156	79.60	922.7	77.26
180	1167	91.21	989.1	86.82
190	1176	102.9	1052	97.03
200	1186	114.7	1113	107.9
210	1194	126.6	1171	119.3
220	1208	138.6	1227	131.3
222.8	1212	142.0	1242	134.7
		Кристаллическое состояние		
0	0	0	0	0
5	2.556	0.0032	0.8521	0.00107
10	21.62	0.0554	7.295	0.01759
15	49.86	0.2286	20.94	0.08549
20	85.08	0.5685	40.26	0.2367
25	118.1	1.074	62.68	0.4929
30	164.0	1.778	88.22	0.8686
35	191.9	2.66	115.5	1.378
40	227.6	3.72	143.6	2.025
45	254.7	4.92	172.0	2.814
50	289.2	6.28	200.5	3.745

Таблица 2. Окончание

T, K	C_p°, Дж/(моль K)	$H_T^\circ - H_0^\circ$, кДж/моль	S_T°, Дж/(моль K)	$-[G_T^\circ - H_0^\circ]$, кДж/моль
60	368.4	9.59	260.6	6.047
70	389	13.41	319.4	8.953
80	436.8	17.52	374.3	12.42
90	481.1	22.13	428.5	16.44
100	536.9	27.25	482.4	20.99
110	566.6	32.80	535.4	26.09
120	602	38.64	586.1	31.69
130	641.2	44.85	635.8	37.80
140	675.1	51.44	684.6	44.40
150	714.1	58.39	732.5	51.49
160	751.8	65.71	779.8	59.05
170	789.4	73.42	826.5	67.08
180	827.8	81.50	872.7	75.58
190	866.2	89.97	918.5	84.53
200	903.8	98.82	963.8	93.95
210	942.2	108.1	1009	103.8
220	980.5	117.7	1054	114.1
222.8	991.7	120.4	1066	117.1
		Жидкость		
222.8	1212	159.6	1242	117.1
230	1226	168.4	1281	126.2
240	1241	180.7	1333	139.2
250	1260	193.2	1384	152.8
260	1285	206.0	1434	166.9
270	1307	218.9	1483	181.5
280	1325	232.1	1531	196.6
290	1341	245.4	1578	212.1
298.15	1355	256.4	1615	225.2
300	1358	258.9	1624	228.1
310	1379	272.6	1668	244.6
320	1401	286.5	1713	261.5
330	1415	300.6	1756	278.8
340	1429	314.8	1798	296.6

теплоемкость рассматриваемых соединений с приблизительно той же погрешностью. Расчеты $H_T^\circ - H_0^\circ$ и S_T° выполнили численным интегрированием соответствующих зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$, функции Гиббса $G_T^\circ - H_0^\circ$ – по энтальпиям и энтропиям соединений при соответствующих температурах.

Стандартные энтропии образования G-$(All)_8$ *и* G-2$(All)_{16}$ *при* T = 298.15 K. По абсолютным значениям энтропий обоих карбосилановых дендримеров при 298.15 K (табл. 1 и 2) и по абсолютным значениям энтропий простых веществ (C(гр), H_2(г), Si(к)) при этой же температуре [18], вычислили стандартные значения энтропии образования исследуемых веществ для G-1$(All)_8$ и G-2$(All)_{16}$ значения $\Delta_f S^\circ$ = –3668.4 и –2984.0 Дж/(моль K) соответственно. Оба соединения – в жидком состоянии. Полученные значения стандартных энтропий образования соответствуют реакциям:

$$40C(гр) + 38H_2(г) + 5Si(к) = C_{40}H_{76}Si_5(ж),$$

$$96C(гр) + 94H_2(г) + 13Si(к) = C_{96}H_{188}Si_{13}(ж)$$

Таблица 3. Термодинамические функции карбосиланового дендримера второй генерации G-2(All)$_{16}$; M = 1707.65 г/моль

T, K	C_p°, Дж/(моль K)	$H_T^\circ - H_0^\circ$, кДж/моль	$S_T^\circ - S_0^\circ$, Дж/(моль K)	$-[G_T^\circ - H_0^\circ]$, кДж/моль
Стеклообразное состояние				
5	8.20	0.0103	2.74	0.0034
10	57.0	0.1479	19.80	0.0501
15	123.8	0.5941	55.06	0.2318
20	205.2	1.415	101.8	0.6201
25	282.5	2.645	155.6	1.247
30	384.5	4.281	215.6	2.185
35	453.5	6.345	278.5	3.401
40	529.3	8.828	345.4	4.986
45	609.5	11.68	412.3	6.873
50	690.2	14.92	480.7	9.112
60	842.3	22.60	620.3	14.61
70	974.3	31.70	760.3	21.52
80	1088	42.03	898.0	29.81
90	1189	53.42	1032	39.47
100	1286	65.80	1162	50.44
110	1384	79.15	1290	62.70
120	1485	93.49	1414	76.22
130	1592	108.9	1537	90.98
140	1704	125.3	1659	107.0
150	1819	143.0	1781	124.2
160	1935	161.7	1902	142.6
170	2055	181.7	2023	162.2
Жидкое состояние				
180	2912	209.0	2179	183.2
190	2929	238.2	2337	205.8
200	2955	267.6	2694	271.1
210	2986	297.4	2633	255.6
220	3022	327.4	2772	282.5
230	3060	357.8	2908	311.0
240	3102	388.6	3039	340.7
250	3146	419.8	3166	371.7
260	3193	451.5	3290	404.0
270	3241	483.7	3412	437.5
280	3290	516.4	3531	472.2
290	3341	549.5	3647	508.1
298.15	3381	576.9	3740	538.2
300	3390	583.2	3761	545.1
310	3439	617.3	3873	583.3
320	3486	651.9	3983	622.6
330	3529	687.0	4091	663.0
340	3568	722.5	4197	704.4

Таблица 4. Физические состояния реагентов и изменение энтропии рассматриваемой реакции

T, K	G-1(All)$_8$	(CH_3)H Si(All)$_2$	G-2(All)$_{16}$	$-\Delta_p S°$, Дж/(моль K)
100	с	с	с	180.4
200	п. ж.	ж	ж	342.6
298.15	ж	ж	ж	550.6
340	ж	ж	ж	555.0

Обозначения: с – стеклообразный, п. ж. – переохлажденный жидкий, ж – жидкий.

для G-(All)$_8$ и G-2(All)$_{16}$ соответственно. В круглых скобках указаны физические состояния реагентов: гр – графит, к – кристаллический, ж – жидкий, г – газообразный.

Энтропия реакции получения G-2(All)$_{16}$ *из* G-(All)$_8$ *при взаимодействии последнего с 8 молями диаллилметилсилана.* В табл. 4 приведены значения энтропий реакции

$$\text{G-1(All)}_8 + 8(CH_3)HSi(All)_2 \longrightarrow \text{G-2(All)}_{16}.$$

Энтропии G-1(All)$_8$ и G-2(All)$_{16}$ взяты из табл. 1 и 2, энтропия для диаллилметилсилана – из [13]. Как и следовало ожидать, энтропии реакции имеют отрицательные значения во всем рассмотренном интервале температуры. Это вполне ожидаемый результат, поскольку рассматриваемая реакция относится к реакциям присоединения, для которых характерна убыль энтропии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 01-03-32061 и № 00-03-40136) и КЦФЕ (грант № E00-5.0-260).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белецкая И.П., Чучурюкин А.В.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 8. С. 699.
2. *Бочкарев М.Н., Каткова М.А.* // Там же. 1995. Т. 64. № 1. С. 1106.
3. *Музафаров А.М., Ребров Е.А., Папков В.С.* // Там же. 1991. Т. 60. № 7. С. 1596.
4. *Hearshaw M.A., Moss J.A.* // Chem. Commun. 1989. V. 1.
5. *Ponomarenko S.A., Rebrov E.A., Bolrovsky A.Ju. et al.* // Liq. Cryst. 1996. V. 21. № 1. P. 1.
6. *Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Васильев В.Г., Бочкарев М.Н.* // Высокомолекуляр. соединения. 1996. Т. 38А. № 6. С. 999.
7. *Кирьянов К.В., Лебедев Б.В., Бочкарев М.Н.* // Та же. 1999. Т. 41А. № 11. С. 1739.
8. *Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Рябков М.В. и др.* // Там же. 2001. Т. 43А. № 3. С. 514.
9. *Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И. и др.* // Там же. 1998. Т. 40А. № 8. С. 1253.
10. *Малышев В.М., Мальнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
11. *Varushenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.A.* // J. Chem. Thermodynamics. 1987. V. 28. P. 623.
12. *Lebedev B.V.* // Thermochimica Acta. 1997. V. 297. P. 143.
13. *Быкова Т.А., Лебедев Б.В., Рябков М.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 604.
14. *Adam G., Gibbs J.U.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
15. *Kauzman W.* // Chem. Rev. 1948. V. 43. № 2. P. 218.
16. *Bestul A., Chang S.S.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 12. P. 3731.
17. *Лебедев Б.В.* Термодинамика полимеров. Учебное пособие. Горький: ГГУ, 1989. 112 с.
18. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1972. Вып. 1–6.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2174–2179

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.18.053:53.096 + 621.926.47:977.7 + 536.46

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ "ГОРЯЧИХ ПЯТЕН" В МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ МЕТАЛЛОВ С СЕРОЙ

© 2001 г. Ф. Х. Уракаев*, *, Л. Такач**, В. Сойка**, В. С. Шевченко***, В. В. Болдырев*, ******

**Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

***Отделение физики Мэрилендского университета, Балтимор, штат Мэрилэнд, США*

Российская академия наук, Сибирское отделение

****Институт минералогии и петрографии, Новосибирск*

*****Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск*

Поступила в редакцию 12.03.2001 г.

На основе аномального роста вязкости серы в результате ее механохимической полимеризации проведен расчет плотностей тепловых источников на ударно-фрикционном контакте покрытых серой металлических частиц цинка с учетом теплового эффекта реакции образования сульфида цинка. Показано, что по порядку величины полученные значения плотностей тепловых источников "вязкого течения" и "химической реакции" сопоставимы с плотностью источника "сухого трения".

В [1, 2] представлены результаты расчета кинетики ряда химических реакций в механохимических реакторах, основанные на определении t–P–T-(время–давление–температура) условий на ударно-фрикционном контакте обрабатываемых частиц в таких системах, как $NaNO_3$–KCl ($\Delta_r H° = -1.07$ кДж/моль) и $BaCO_3$–WO_3 ($\Delta_r H° = 16.6$ кДж/моль). Основная роль в расчетах отводилась импульсу температуры $\Delta T(x, t)$, который вычислялся на основе действия теплового источника "сухого трения" [3] на ударно-фрикционном контакте обрабатываемых частиц. Энтальпия $\Delta_r H$ этих реакций невелика, что может служить оправданием пренебрежения ими в [1, 2].

При механической обработке смесей металлов с серой в результате ее плавления ($T_{m2} = 388$ K [4, 5]) теплом "сухого трения" можно пренебречь. В то же время тепловой эффект реакций образования сульфидов металлов является существенным (для реакции Zn + S = ZnS значение $\Delta_r H° = -208$ кДж/моль). Эта реакция и была выбрана нами в качестве модельной при определении роли свойств реагентов и величины $\Delta_r H$ в оценке температуры "горячих пятен" [3] для инициирования процесса взрывного горения или самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), сопровождающего механическое активирование смеси порошков металлов с серой [6–8].

ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Результаты исследования процесса взаимодействия металлов с серой в различных механохимических реакторах [6–8] показывают, что в течение достаточно длительного времени τ механической обработки реакция практически не имеет места, но в дальнейшем реализуется во "взрывном" ($\tau = t^*$) или "постепенном" ($\tau > t^*$) режимах с образованием соответствующих сульфидов металлов, где t^* – индукционный период. Наиболее вероятное объяснение значительной задержки в протекании реакции связано с тем, что на первом этапе процесса механической обработки только сера претерпевает активацию (т.е. глубокие структурно-химические изменения), и система металл–сера постепенно переходит в качественно другое состояние, обусловленное явлениями аморфизации (быстрое исчезновение рефлексов ромбической серы), плавления и полимеризации серы. Полимеризация серы (начальная температура полимеризации $T_p = 433$ K), приводит к аномальному росту ее вязкости [4, 5].

Для представленных ниже численных оценок воспользуемся некоторыми "средними" условиями механической обработки в мельнице SPEX8000 Mixer Mill [8, 9]: сферическая стальная колба мельницы с объемом $V_v \approx 60$ см^3 и площадью поверхности внутренней стенки $\Pi_v \approx 75$ см^2, загруженная пятью ($N = 5$) стальными шарами с плотностью $\rho \approx 8$ г/см^3, радиусом $R \approx 0.5$ см и площадью поверхностей $\Pi_b = 4\pi R^2 N \approx 15$ см^2; относительная скорость соударения мелющих тел $W \approx 400$ см/с при частоте вращательно-поступательных колебаний $\omega = 15.5$ с$^{-1}$; стехиометрическая навеска цинка $m_1 \approx 2$ г и серы $m_2 \approx 1$ г, так что навеска исходной смеси составляет $m = m_1 + m_2 \approx 3$ г.

Определим исходные положения для расчетной модели (см. также рисунок).

1. В начальный момент обработки исходной смеси происходит равномерная самофутеровка мелющих тел (шаров и стенок) слоем шихты с расчетной толщиной δ:

$$\delta = (\rho_2 m_1 + \rho_1 m_2)/\rho_1\rho_2(\Pi_v + \Pi_b)(1 - p) \approx$$
$$\approx 1.1 \times 10^{-2} \text{ см},$$

где пористость футерованного слоя $p \approx 1 - \pi/4 \approx 0.2$ принята как для плотнейшей упаковки квазисферических частиц, а $\rho_1 \approx 7$ и $\rho_2 \approx 2$ г/см^3 – плотности цинка и серы соответственно.

2. В начальный момент обработки происходит измельчение частиц цинка до некоторого радиуса $R_1 \approx 1 \times 10^{-4}$ см $\approx 1/L_1$ [1] с общей площадью поверхности частиц цинка $\Pi_{Zn} = 3m_1L_1/\rho_1 \approx 1 \times 10^4$ см^2, а сера, как самый пластичный компонент, покрывает металлические поверхности сплошным слоем с расчетной толщиной δ_2:

$$\delta_2 = m_2/\rho_2(\Pi_v + \Pi_b + \Pi_{Zn}) \approx m_2/\rho_2\Pi_{Zn} \approx 5 \times 10^{-5} \text{ см}.$$

3. Так как значение δ достаточно велико, то при расчете параметров ударного взаимодействия футерованных мелющих тел податливости шаров и стенки, согласно [1, 10], приняты равными податливости футерованного слоя $\theta = (\theta_1 + \theta_2)/2 \approx$ $\approx 12 \times 10^{-12}$ см^2/дин, где $\theta_1 = 4(1 - \nu_1^2)/E \approx 4 \times 10^{-12}$, $\theta_2 = 4(1 - \nu_2^2)/E_2 \approx 20 \times 10^{-12}$ см^2/дин – податливости, а ν_1, ν_2 и E_1, E_2 – коэффициенты Пуассона и модули Юнга цинка и серы.

4. Так как $R_1/\delta_2 \approx 2$ достаточно мало, то при расчете t–T–p-условий на ударно-фрикционном контакте покрытых серой металлических частиц нормальные параметры рассчитываются как для столкновения футерованных металлических частиц цинка с податливостью пленки серы θ_2, плотностью $\rho_{12} \approx (\rho_1 + \rho_2)/2 \approx 5$ г/см^3 и суммарным радиусом $R_{12} = R_1 + \delta_2 \approx 1.5 \times 10^{-4}$ см $\approx 1/L_{12}$, а тангенциальные параметры определяются вязкостными свойствами пленки серы μ_2 [4] с максимально возможной толщиной $2\delta_2 - \varepsilon^*$, где ε^* – суммарная деформация контактирующих частиц [1].

НЕХИМИЧЕСКИЕ ТЕПЛОВЫЕ ИСТОЧНИКИ

Для распределения импульса температуры $\Delta T(x, t)$ по расстоянию x и времени t в окрестности ударно-фрикционного контакта покрытых пленкой серы металлических частиц цинка с симметричным относительно плоскости скольжения источником тепла с плотностью $2q$, включающем ветви нагрева ($t \le \tau^*$) и остывания ($t > \tau^*$; в решении уравнения теплопроводности [11] действует отрицательный источник с плотностью $2q$), для

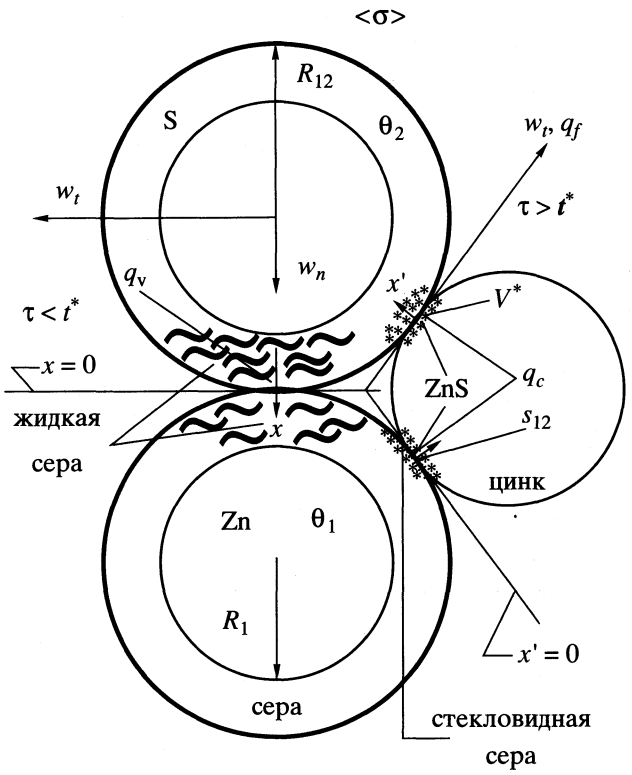


Схема стадий механической активации процесса СВС в системе Zn–S.

первого этапа механической обработки системы Zn–S можно записать [1]

$$\Delta T(x, t) = 2q(\lambda_2 c_2 \rho_2)^{-0.5}\{t^{0.5}\text{ierfc}[x/2(a_2 t)^{0.5}] - (t - \tau^*)^{0.5}\text{ierfc}[x/2[a_2(t - \tau^*)]^{0.5}\}, \quad (1)$$

$$\Delta T(0, t) = 0.5642B \times 2q[t^{0.5} - (t - \tau^*)^{0.5}], \quad (1a)$$

где $B = (\lambda_2 c_2 \rho_2)^{-0.5} \approx 1.6 \times 10^{-6}$ см^2 K с$^{0.5}$/эрг; $\lambda_2 \approx 2 \times$ $\times 10^4$ эрг/(см K с), $c_2 \approx 10 \times 10^6$ эрг/(г K), $a_2 = \lambda_2/c_2\rho_2 \approx$ ≈ 0.001 см^2/с – теплопроводность, удельная теплоемкость и температуропроводность пленки серы при температуре ее плавления T_{m2} [4, 12]; ierfc[0] = = 0.5642 [11]. При оценке времени ударно-фрикционного взаимодействия частиц τ^* и других параметров механической обработки систем Zn–S (см. далее) применим выражения, приведенные во втором столбце табл. 3 в [1]: $\tau^* \approx 4.6R_{12}\rho_{12}^{0.5}\theta^{0.4}\rho^{-0.1}W^{-0.2} \approx$ $\approx 1.6 \times 10^{-8}$ с. Рассмотрим теперь подробнее величину плотности теплового источника $2q$.

Первая составляющая суммарную величину $2q$ будет величина $2q_f$, обусловленная механизмом "сухого трения" [3]. Применительно к процессу

ударно-фрикционного взаимодействия покрытых пленкой серы частиц цинка имеем [1]

$$2q_f = \xi_2 \langle\sigma\rangle w_t \approx$$
$$\approx 0.25\xi_2\theta_2\theta^{-2}W(\rho/\rho_{12})^{0.5} \approx 1.4\times10^{13}\ \text{эрг/(см}^2\text{с)}, \quad (2)$$

где $\xi_2 \approx 0.8$ – динамический коэффициент трения; $\langle\sigma\rangle \approx 1.0\theta^{-0.8}\rho^{0.2}W^{0.4} \approx 9.1\times10^9$ дин/см^2 и $w_t \approx$ $\approx 0.25\rho_{12}^{-0.5}\theta_2\theta^{-1.2}\rho^{0.3}W^{0.6} \approx 1900$ см/с – среднее давление и касательная скорость на контакте частиц. Полученная величина $2q_f$ по порядку величины согласуется с расчетной $2q_f = 9.1\times10^{13}$ эрг/(см^2 с) [1, 2] для аналогичного теплового источника при обработке частиц NaCl ($R_1 \approx 1.6\times10^{-4}$ см) в планетарно-центробежной мельнице ЭИ2х150 ($\omega = 10\ c^{-1}$) стальными шарами ($R = 0.2$ см).

По уравнению (1а) определим время τ_m достижения температуры плавления серы T_{m2} на плоскости скольжения $x = 0$ при $\Delta T(0, \tau_m) = T_{m2} - T_0 \approx 60$ K ($T_0 \approx 330$ K – фоновая температура в действующей мельнице SPEX8000 [13]), когда действует тепловой источник с плотностью $2q_f$:

$$\tau_m = [\Delta T(0, \tau_m)/0.5642B\times 2q_f]^2 \approx 2.2\times10^{-11}\ \text{с}.$$

Поскольку $\tau^*/\tau_m \approx 700$, то в течение практически всего времени ударно-фрикционного взаимодействия частиц ($\Delta\tau_m = \tau^* - \tau_m \approx \tau^*$) пленка серы на контакте (см. рисунок и [2]) находится в расплавленном состоянии, когда механизм "сухого трения" уже не действует и $2q_f(t > \tau_m) = 0$. Таким образом, роль "сухого трения" на первом этапе механической обработки системы металл–сера исчерпывается практически мгновенным достижением температуры плавления серы на контакте частиц, что способствует формированию пленки серы с толщиной $\delta_2 \approx 5\times10^{-5}$ см на всех металлических поверхностях внутри колбы мельницы. Согласно [2], источник $2q_f$ обеспечивает температуру "горячих пятен", равную температуре плавления серы T_{m2}, что явно недостаточно для протекания реакций образования сульфидов металлов [14, 15].

Теперь становится очевидным, что другим тепловым источником, который потенциально может инициировать и развить процесс полимеризации серы и в перспективе механохимическую реакцию образования сульфидов металлов, остается только тепловой источник "вязкого течения" [3] расплавленной пленки серы с плотностью $q_v(t > \tau_m) = \mu_2 w_t^2/\delta(t)$. Оценим его предельные характеристики. Очевидно [2], что температура на контакте частиц может превысить T_{m2} только в том случае, когда толщина расплавленной пленки $\delta(t)$ достигнет своего максимального значения $\delta^* = 2\delta_2 - \varepsilon^* \approx 2\delta_2 \approx 1\times10^{-4}$ см, где $\varepsilon^* = 0.66R_{12}\theta_2^2\theta^{-1.6}\rho^{0.4}W^{0.8} \approx 8.2\times10^{-6}$ см. Значение $2\delta_2 \gg \varepsilon^*$ указывает также на справедливость четвертого пункта исходных положений. Вязкость исходной α-серы при достижении температуры T_{m2} составляет $\mu_{2m} \approx 0.1$ дин с/см^2, а максимальное значение вязкости полимеризованной серы достигается при температуре $T_{p^*} = 473$ K и равно $\mu_{2p^*} \approx 215$ дин с/см^2 [4]. Следовательно, при механической обработке системы Zn–S в результате протекания процесса полимеризации серы плотность "вязкого" источника тепла может изменяться на порядки величин – от минимальной $2q_v(\min) = 2\mu_{2m}w_t^2/\delta_2 \approx 1.4\times10^{10}$ эрг/(см^2 с) до максимальной величины:

$$2q_v(\max) = 2\mu_{2p^*}w_t^2/\delta_2 \approx 3.1\times10^{13}\ \text{эрг/(см}^2\text{ с)}. \quad (3)$$

Таким образом, аномальный рост вязкости расплавленной серы, обусловленный уникальной способностью серы к полимеризации [4], может обеспечить непрерывный рост плотности "вязкого" теплового источника на ударном контакте частиц $2q_v$ до величины, превышающей плотность теплового источника "сухого трения" $2q_f$. Это позволяет предположить, что при достижении некоторого критического значения вязкости серы ($\mu_2 = \mu_2^*$) в процессе механической обработки происходит качественный скачок – более выгодным становится сдвиг на границе раздела металл–сера, осуществляющийся по механизму "сухого трения", чем вязкое течение пленки серы. При этом имеют место локальные разрывы пленки серы в связи с ее охрупчиванием (стеклованием [4]) вплоть до полного ее отделения от металлических поверхностей. Обозначим этот момент t^* (см. рисунок) как конец механической активации серы или как начало второго этапа механической обработки системы металл–сера. При этом сера потеряла уже свойство кристаллического соединения иметь определенную температуру плавления и участвует в процессе как аморфное вещество. В этом случае повышение температуры в окрестности x' контакта металл–сера уже не будет ограничиваться величиной T_{m2} [2, 3] и с учетом теплового эффекта реакции запишется в виде [1]:

$$\Delta T(x', t) \approx 2B'\{qt^{0.5}\text{ierfc}[x'/2(a_{12}t)^{0.5}] -$$
$$- q'(t - \tau_{12}^*)^{0.5}\text{ierfc}[x'/2[a_{12}(t - \tau_{12}^*)]^{0.5}\}, \quad (4)$$

$$\Delta T(0, t) \approx 0.5642\times 2B'[qt^{0.5} - q'(t - \tau_{12}^*)^{0.5}], \quad (4а)$$

где $B' = (\lambda_1\lambda_2c_1c_2\rho_1\rho_2)^{-0.25} \approx 3.0\times10^{-7}$ см^2 K с$^{0.5}$/эрг, $a_{12} = (a_1a_2)^{0.5} \approx 0.019$ см^2/с, $\lambda_1 \approx 11\times10^6$ эрг/(см K с), $c_1 \approx 4.1\times10^6$ эрг/(г K), $a_1 \approx 0.37$ см^2/с – теплопроводность, удельная теплоемкость и температуропроводность цинка при температуре $T \approx T_{p^*}$ [16]; $\tau_{12}^* \approx \tau^*$ и $\xi_{12} \approx \xi_2$ [1]. В отличие от (1) плотности

тепловых источников в (4) на ветвях роста и падения $\Delta T(x', t)$ отличаются и равны $q = q_f + q_c(t \le \tau^*)$ и $q' = q - q_c(t > \tau^*)$, где q_c – плотность химического источника тепла. Это обусловлено свойствами q_c (см. ниже).

В первом приближении в уравнениях (4) положим $q_c = 0$ или $q = q' \approx q_f$. Определим максимальное повышение температуры на поверхности контакта цинк–сера: $\Delta T(0; \tau^*) \approx 0.5642B' \times \times 2q_f(\tau^*)^{0.5} \approx 300$ K или $T(0; \tau^*) = T_0 + \Delta T(0; \tau^*) \approx \approx 630$ K. Это уже близко к температуре плавления цинка $T_{m1} = 693$ K [16] и достаточно для инициирования синтеза ZnS [14, 15], что уже отражено в (4) введением источника q_c, возникающего в результате протекания этой экзотермической реакции. Следовательно, благодаря тепловому источнику "вязкого течения" $2q_v$ на первом этапе механической активации удается перевести систему металл–сера в качественно иное состояние, обеспечивающее возможность протекания реакции синтеза сульфидов металлов снова по механизму "сухого трения" на втором этапе механической обработки.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКОГО ТЕПЛОВОГО ИСТОЧНИКА

Известно [14, 15], что термический синтез сульфида цинка обеспечивается реактивной диффузией элементов с коэффициентом диффузии

$$\nabla(\text{Zn–S}) = \nabla_0 \exp(-U/kT),$$

где $\nabla_0 = 0.012$ см^2/с, $U \approx 2.2 \times 10^{-12}$ эрг. С другой стороны [2, 17], специфика механохимического взаимодействия заключается в понижении энергии активации термического процесса в результате действия контактных механических напряжений σ на величину $\chi\sigma$, где χ – структурный фактор. При вычислении $U(\sigma) = U - \chi\sigma^* \approx 3.0 \times 10^{-13}$ эрг мы воспользовались величиной $\chi\sigma^* \approx 1.9 \times 10^{-12}$ эрг, измеренной при максимальной величине приложенной механической нагрузки $\sigma^* = 20$ кГ/мм^2 $\approx \approx 2.0 \times 10^9$ дин/см^2 при разрыве поликристаллических образцов цинка [17]. На относительную корректность такой оценки указывает то, что величина σ^* меньше среднего контактного напряжения $\langle\sigma\rangle$ при столкновении покрытых серой частиц цинка в мельнице SPEX8000. Запишем окончательное выражение для "механохимического" коэффициента реактивной диффузии (см^2 с) в окрестности x' контакта частиц

$$\nabla(x', t) = \nabla_0 \exp\{-U(\sigma)/k[T_0 + \Delta T(x', t)]\}, \quad (5)$$

$$\nabla(0, t) \approx 0.012 \exp\{-2200/[330 + \Delta T(0, t)]\}. \quad (5a)$$

Оценка при $T_0 + \Delta T(0; \tau^*) \approx 330 + 300 = 630$ K дает величину $\nabla_{Zn–S}(t = \tau^*) \approx 3.6 \times 10^{-4}$ см^2/с на ударно-фрикционной поверхности контакта цинк–сера.

Столь высокое значение ∇(Zn–S) обеспечивает достаточно высокую скорость синтеза ZnS и, как следствие, дополнительное выделение тепла в окрестности x' контакта частиц, величина которого будет определяться энтальпией химической реакции $\Delta_r H$. Таким образом, одновременно с источником тепла $2q_f$ на ударно-фрикционном контакте начинает действовать тепловой источник с плотностью $2q_c$:

$$2q_c(x', t) = \rho_c H_r \Phi^* V^*(x', t)/t s_{12}^* \approx \approx \rho_{12} H_r d(x', t)/t \approx 2\rho_{12} H_r [\nabla(x', t)/t]^{0.5}, \quad (6)$$

$$2q_c(0, t) \approx 2\rho_{12} H_r \nabla_0^{0.5} \times \times \{\exp\{-U(\sigma)/k[T_0 + \Delta T(0, t)]\}/t\}^{0.5}, \quad (6a)$$

где число 2 указывает на симметричность источника $2q_c$ относительно плоскости скольжения $x' = 0$; $H_r = \Delta_r H^\circ/M \approx 214 \times 10^8$ эрг/г – удельный тепловой эффект реакций образования ZnS, а $M = 97.37$ – его молекулярная масса; Φ^* – степень протекания реакции синтеза ZnS в реакционном объеме $V^*(x', t) = s_{12}^* d(x', t)$ [1, 2], а $d(x', t)$ и $\rho_c \approx \rho_{12}$ – его линейный размер и средняя плотность; s_{12}^* – ударная площадь контакта обрабатываемых частиц (см. рисунок). В [2] показано, что для химических реакций, скорость которых лимитируется диффузией, величина $\Phi^* \equiv 1$. Очевидно, что по физическому смыслу значение $d(x', t)$ равно толщине диффузионной зоны или удвоенному значению глубины реактивной диффузии элементов $d_\nabla(x', t)$ относительно плоскости скольжения в условиях реализации $\Delta T(x' t)$: $d(x', t) = 2d_\nabla(x', t) = 2[t\nabla(x', t)]^{0.5}$.

Свойства "химического" теплового источника $2q_c$ качественно отличаются от свойств источника "сухого трения" $2q_f$, который действует только в течение времени взаимодействия частиц τ^* на восходящей ветви импульса температуры $\Delta T(x'; t \le \tau^*)$ и только на ударной площади контакта частиц $s_{12}^* \approx 1.0\theta^{-1.6}\rho^{0.4}W^{0.8}[(\theta_1 + \theta_2)/(L_1 + L_{12})]^2 \approx 1.7 \times \times 10^{-10}$ см^2. Объемно-точечный "химический" источник $2q_c$ действует в процессе реактивной диффузии элементов как на восходящей ветви $\Delta T(x'; t \le \tau^*)$ при значении энергий активации $U(\sigma)$, так и на спадающей ветви $\Delta T(x'; t > \tau^*)$ при том же значении $U(\sigma)$, поскольку время соударения мелющего шара с футерованной стенкой ампулы мельницы $\tau = 4.1R(\theta\rho)^{0.4}W^{-0.2} \approx 7.5 \times 10^{-5}$ с, в течение которого действует давление σ, в $\sim R/R_{12}$ раз больше времени τ^* или $\tau \gg \tau^*$ [1].

Рассмотрим области применения формул (5), (6) и их частных форм (5а), (6а). Более общая запись (5) или (6) предполагает, что перед началом ударно-фрикционного взаимодействия частиц на них уже существует пленка продукта реакции ZnS определенной толщины. Возможность образования и эволюции продукта реакции мы рассматривать не будем. Напротив, запись (5а) или (6а) описывает диффузию только на поверхности скольжения ($x' = 0$). С удалением от плоскости скольжения ($x' > 0$) значение температуры уменьшается, и, следовательно, всегда имеет место неравенство $\nabla(x', t) < \nabla(0, t)$. Это справедливо, если бы действовал только тепловой источник $2q_f$. С возникновением теплового источника $2q_c$ вполне логично допустить, что в интересующей нас окрестности ударно-фрикционного контакта при времени взаимодействия τ^* может выполняться равенство $\nabla(x', t \sim \tau^*) = \nabla(0; t \sim \tau^*)$. Иначе говоря, некоторое завышение величины $\nabla(x', t)$ принятым равенством нивелируется в той или иной степени занижением $\nabla(x', t)$ в результате пренебрежения тепловым эффектом реакции в первом приближении ($q_c = 0$; $q = q' = q_f$), так как величина $2q_c$, необходимая для вычисления ΔT по (4), где $q = q_f + q_c$, еще не определена. Это дает относительно корректное значение $2q_c$ уже в первом приближении (см. (5а) и (6а)):

$$\langle 2q_c \rangle \approx 2\rho_{12} H_r \nabla_0^{0.5} (1/\tau^*) \times \times \left\{ \int_0^{\tau^*} dt[\nabla(t)/t]^{0.5} + [1/(n-1)] \int_{\tau^*}^{n\tau^*} dt[\nabla(t)/t]^{0.5} \right\}, \quad (7)$$

где $n > 1$ достаточно точно определяет величину второго интеграла, а $\tau^* \approx 1.6 \times 10^{-8}$ с. Среднее значение первого слагаемого (восходящая ветвь ΔT) составляет $2q_c(t \le \tau^*) \approx 3.9 \times 10^{13}$ эрг/(см^2 с), а второго – $2q_c(t > \tau^*; n) \times 10^{-13}$, в эрг/(см^2 с): ≈ 1.7 при $n = 2$; ≈ 1.4 ($n = 3$); ≈ 1.2 ($n = 4$) и т.д. С ростом n значение $\langle 2q_c(t \le \tau^*) \rangle$ плавно уменьшается.

При дальнейшем применении уравнения (4) можно принять следующие значения плотностей источников тепла в уравнении (4): $2q(t \le \tau_1) = 2q_f + 2q_{c1}(t \le \tau_1) \approx 5.3 \times 10^{13}$ эрг/(см^2 с); отрицательный источник $2q'(t > \tau_1) = 2q(t \le \tau_1) - 2q_c(t > \tau_1)$ и для корректного вычисления $\Delta T(x'; t > \tau^*)$ должен быть выражен в аналитическом виде подстановкой второго интеграла из выражения (7). Нетрудно заметить, что вычисление по (4а) с использованием этих источников дает величину $T(0, \tau^*)$, значительно превышающую значение T_{m1}. Следовательно [2, 3], на втором этапе механической обработки температура на ударно-фрикционном контакте частиц цинка и серы ограничивается сверху температурой плавления цинка T_{m1}, а наличие химического источника тепла $2q_c(t > \tau^*)$ существенно замедляет скорость снижения температурного импульса $\Delta T(x'; t > \tau^*)$. При моделировании [2] это увеличивает размеры расплавленной зоны и может кардинально изменить кинетические параметры исследуемой механохимической реакции синтеза сульфидов металлов.

В перспективе на основе представленной модели и уравнений (1)–(7) возможно проведение численных оценок как константы скорости [2] "постепенной" механохимической реакции в системе металл–сера, так и индукционного периода зажигания "взрывного" или самораспространяющегося высокотемпературного синтеза сульфидов металлов в шаровых мельницах [6–8, 13, 18].

Таким образом, по порядку величины плотности тепловых источников "вязкого течения" ($2q_v$) и химической реакции образования сульфида цинка ($2q_c$) сопоставимы с плотностью источника, обусловленного механизмом "сухого трения" ($2q_f$). Это связано с кардинальным изменением физико-химических свойств серы в процессе механической активации и, в частности, ее склонностью к полимеризации и аморфизации. Поэтому полученные результаты следует учитывать при моделировании механохимических процессов с участием элементарной серы и других подобных ей веществ, протекающих со значительным тепловым эффектом.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований "Университеты России" (грант № 991092), Интеграционного проекта СО РАН № 14, гранта CRDF REC-008 и Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 99-03-32482, № 01-03-32834 и № 01-05-65048).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V.* // Powder Technology. 2000. V. 107. № 1–2. P. 93.
2. *Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V.* // Ibid. 2000. V. 107. № 3. P. 197.
3. *Bowden F.P., Persson P.A.* // Proc. Roy. Soc. (L.). A. 1961. V. 260. P. 433.
4. Elemental sulfur / Ed. by B. Meyer. N.Y. etc: Intersci. Publ., 1965.
5. *Tse J.S., Klug D.D.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 1. P. 34.
6. *Tschakurov Kh.G., Gospodinov G.G., Bontschev Z.* // J. Solid State Chem. 1982. V. 41. № 3. P. 244.
7. *Avvakumov E.G., Kosova N.V.* // Сибирский хим. журн. 1991. № 5. С. 62.
8. *Bakhshai A., Soika V., Susol M. et al.* // J. Solid State Chem. 2000. V. 153. № 2. P. 371.

9. *Milas G., Schiffini L., Cocco G.* // Materials Science Forum. 1997. V. 235–238. P. 15.

10. *Андерсон О.* // Динамика решетки / Физическая Акустика. Т. Ш. Ч. Б / Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1968. С. 62–121.

11. *Лыков А.В.* Теория теплопроводности. М.: Высш. школа, 1967. С. 599.

12. Свойства элементов. Ч. 1 / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976.

13. *Takacs L.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. № 3. P. 436.

14. Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$ / Под ред. С.А. Медведевой. М.: Мир, 1970.

15. *Сирота Н.Н., Корень Н.Н.* // Докл. АН Белорус. ССР. 1962. Т. 6. № 10. С. 626.

16. *Зиновьев В.Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. С. 384.

17. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. С. 560.

18. *Takacs L.* // Materials Science Forum. 1998. V. 269–272. P. 513.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2180–2183

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК541.11:536.7

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ D,L-α-АЛАНИЛ-D,L-АСПАРАГИНА

© 2001 г. В. П. Васильев, Г. Г. Горболетова, Л. А. Кочергина

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 22.12.2000 г.

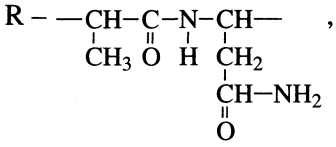
Определены тепловые эффекты ступенчатой ионизации D,L-α-аланил-D,L-аспарагина прямым калориметрическим методом при нескольких значениях ионной силы (KNO_3, $LiNO_3$) и температуры. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики реакций взаимодействия протона с дипептидом.

Константы протолитических равновесий в растворах D,L-α-аланил-D,L-аспарагина

$$\underset{(H_2L^+)}{NH_3^+–R–COOH} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} \underset{(HL)}{NH_3^+–R–COO^-} + H^+, \qquad (1)$$

$$\underset{(HL)}{NH_3^+–R–COO^-} \overset{K_2}{\rightleftharpoons} \underset{(L^-)}{NH_2–R–COO^-} + H^+, \qquad (2)$$

где



получены в [1], методом потенциометрического титрования при 20°C и $I = 0.15$ (NaCl): $pK_1 = 2.97 \pm \pm 0.03$, $pK_2 = 8.35 \pm 0.01$.

Пересчитанные нами на нулевую ионную силу по уравнению Дэвис [2] эти значения составили: $pK_1^\circ = 2.97 \pm 0.03$ и $pK_2^\circ = 8.60 \pm 0.01$. Константы диссоциации пептида при фиксированных значениях ионной силы, используемых в термохимическом эксперименте, вычисляли по уравнению, предложенному в [3] (на необходимое значение температуры константы пересчитывали по уравнению изобары Вант-Гоффа). Значения тепловых эффектов процессов диссоциации D,L-α-аланил-D,L-аспарагина в литературе не приводятся.

Цель настоящей работы – изучение влияния температуры, природы и концентрации фонового электролита на тепловые эффекты ступенчатой диссоциации D,L-α-аланил-D,L-аспарагина методом прямой калориметрии и расчет стандартных термодинамических характеристик реакций кислотно-основного взаимодействия в растворах пептида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тепловые эффекты измеряли в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой калориметрического опыта [4]. Калибровку калориметра проводили электрическим током. Использовали D,L-α-аланил-D,L-аспарагин производства фирмы "Reanal" (Венгрия) марки "хроматографически чистый" без дальнейшей очистки. Растворы дипептида готовили по точной навеске непосредственно перед проведением калориметрического опыта. Перед взятием навески препарат высушивали до постоянной массы при 343 K. Для поддержания заданного значения ионной силы применяли перекристаллизованный препарат KNO_3 марки "ч" и $LiNO_3$ марки "х.ч.". Концентрацию раствора нитрата лития устанавливали с помощью ионообменной хроматографии; после пропускания раствора через катионит КУ-2 в H^+-форме, концентрацию выделившихся ионов водорода определяли алкалиметрически. Для опытов использовали реактивы HNO_3, KOH и LiOH квалификации "х.ч.". Бескарбонатную щелочь готовили по методике [5]. Температура опытов составляла 288.15, 298.15 и 308.15 K, значения ионной силы – 0.5, 1.0 и 1.5. Равновесный состав растворов в условиях каждого опыта рассчитывали с использованием программы RRSU [6].

Как следует из диаграммы равновесий в растворах D,L-α-аланил-D,L-аспарагина (рисунок), в области значений pH < 5 возможно независимое

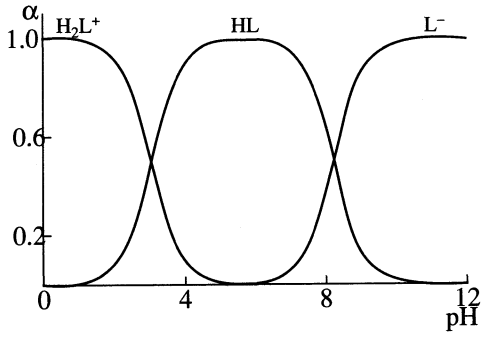


Диаграмма равновесий в водном растворе D,L-α-аланил-D,L-аспарагина при 298.15 K и $I = 0.5$.

Таблица 1. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора D,L-α-аланил-D,L-аспарагина ($C_{исх}$ = 0.2264 моль/кг раствора) с 0.02 М растворами KOH и LiOH ($pH_{исх}$ 5.4–$pH_{кон}$ 11.7)

T, K	I	$\Delta_{mix}H_1$	$\Delta_{dil}H_1$	$\Delta_{dis}H$(HL)
Фоновый электролит KNO_3				
288.15	0.5	–10720 ± 120	2310 ± 200	45130 ± 310
	1.0	–1030 ± 200	11220 ± 120	45990 ± 320
	1.5	12470 ± 100	24210 ± 100	46630 ± 240
298.15	0.5	–9720 ± 100	1980 ± 160	45190 ± 270
	1.0	–920 ± 160	9800 ± 100	46000 ± 220
	1.5	11580 ± 200	21700 ± 200	46700 ± 350
308.15	0.5	–8520 ± 100	1740 ± 100	45260 ± 230
	1.0	–720 ± 100	8890 ± 140	46070 ± 270
	1.5	10840 ± 180	19820 ± 240	46840 ± 380
Фоновый электролит $LiNO_3$				
298.15	0.5	13220 ± 100	–1600 ± 100	45730 ± 210
	1.0	14230 ± 130	–3330 ± 110	46900 ± 270
	1.5	15480 ± 130	–5230 ± 100	48150 ± 250

изучение процесса диссоциации частицы H_2L^+, при pH > 6 протекает процесс диссоциации частицы HL.

Энтальпии диссоциации протонированной аминогруппы дипептида (HL) определяли по экспериментально измеренному тепловому эффекту взаимодействия раствора D,L-α-аланил-D,L-аспарагина (0.2264 моль/кг раствора, pH 5.4), находящегося в ампуле, с 0.02 М раствором KOH. Значение pH раствора пептида в результате опыта изменялось от 5.4 до 11.7. Концентрация пептида в объеме калориметрической жидкости составляла 3.7×10^{-3}–3.8×10^{-3} моль/л. Также измеряли теплоты разведения раствора D,L-α-аланил-D,L-аспарагина в растворах фоновых электролитов.

При определении теплот разведения значение pH раствора электролита устанавливали равным исходному pH раствора D,L-α-аланил-D,L-аспарагина. Таким образом, разведение происходило без изменения равновесного состава системы. Экспериментальные данные в виде среднеарифметических результатов трех – четырех опытов приведены в табл. 1. Для расчета доверительного интервала среднего значения ΔH критерий Стьюдента здесь и в последующих таблицах был взят при доверительной вероятности 0.95.

Для определения теплового эффекта диссоциации карбоксильной группы D,L-α-аланил-D,L-α-аспарагина (H_2L^+) использовали две методики: 1) измеряли теплоты взаимодействия раствора пептида (0.2264 моль/кг раствора, pH 5.4), находящегося в ампуле, с 0.1 М раствором азотной кислоты, служащей калориметрической жидкостью (значение pH раствора пептида изменялось от 5.4 до 1.1). Тепловые эффекты разведения раствора D,L-α-аланил-D,L-α-аспарагина ($\Delta_{dil}H$) были определены при изучении диссоциации частицы HL (табл. 1). Полученные значения $\Delta_{mix}H$ пептида приведены в табл. 2; 2) в ампулу помещали точную навеску раствора HNO_3 (0.9070 моль/кг раствора), в калориметрический стаканчик – 40.02 мл 0.02 М раствора D,L-α-аланил-D,L-аспарагина, подкисленного до pH 3.5. Определяли теплоты взаимодействия раствора кислоты с раствором пептида в интервале pH от 3.5 до 2.4. Были измерены также теплоты разведения минеральной кислоты в растворах фонового электролита. Экспериментальные данные представлены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тепловой эффект диссоциации протона аминогруппы D,L-α-аланил-D,L-аспарагина ($\Delta_{dis}H$(HL), процесс (2)) рассчитывали по уравнению

$$\Delta_{dis}H(\text{HL}) = (\Delta_{mix}H_1 - \Delta_{dil}H_1)/\alpha_1 + \Delta H_w, \quad (3)$$

где $\Delta_{min}H_1$ – теплота смешения раствора пептида (pH 5.4) с 0.02 М раствором KOH, $\Delta_{dil}H_1$ – теплота разведения раствора пептида в растворе фонового электролита, α_1 – полнота процесса нейтрализации D,L-α-аланил-D,L-аспарагина (α_1 = 99.9%),

Таблица 2. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора D,L-α-аланил-D,L-аспарагина ($C_{исх}$ = 0.2264 моль/кг раствора) с 0.1 М раствором HNO_3 ($pH_{исх}$ 5.4–$pH_{кон}$ 1.1)

T, K	$\Delta_{mix}H_2$	$\Delta_{dis}H(H_2L^+)$	$\Delta_{mix}H_2$	$\Delta_{dis}H(H_2L^+)$	$\Delta_{mix}H_2$	$\Delta_{dis}H(H_2L^+)$
	I = 0.5		I = 1.0		I = 1.5	
Фоновый электролит KNO_3						
288.15	0	2430 ± 200	8150 ± 140	3130 ± 100	20540 ± 170	3740 ± 190
298.15	800 ± 170	1210 ± 230	8030 ± 190	1790 ± 190	19270 ± 260	2470 ± 330
308.15	1790 ± 130	–50 ± 150	8110 ± 100	790 ± 160	18600 ± 100	1250 ± 240
Фоновый электролит $LiNO_3$						
298.15	–2530 ± 210	950 ± 220	–4800 ± 120	1500 ± 160	–7010 ± 120	1810 ± 140

Таблица 3. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора HNO_3 ($C_{исх}$ = 0.9070 моль/кг раствора) с 0.02 M раствором D,L-α-аланил-D,L-аспарагина ($pH_{исх}$ 3.5, $pH_{кон}$ 2.4) при 298.15 K

I	$\Delta_{mix}H_3$	$\Delta_{dil}H_2$	$\Delta_{dis}H(H_2L^+)$
0.5	−1640 ± 140	−930 ± 10	860 ± 140
0.75	−1280 ± 90	−290 ± 20	1230 ± 100
1.0	200 ± 60	1430 ± 40	1530 ± 100

ΔH_w – теплота диссоциации воды в растворе KNO_3 [7]. Результаты расчета приведены в табл. 1.

По первой методике тепловой эффект диссоциации протона карбоксильной группы D,L-α-аланил-D,L-аспарагина ($\Delta_{dis}H(H_2L^+)$, процесс (1)) находили по уравнению

$$\Delta_{dis}H(H_2L^+) = -(\Delta_{mix}H_2 - \Delta_{dil}H_1)/\alpha_2, \quad (4)$$

где $\Delta_{mix}H_2$ – теплота взаимодействия раствора D,L-α-аланил-D,L-аспарагина (pH 5.4) с 0.1 M раствором HNO_3, $\Delta_{dil}H_1$ – теплота разведения раствора D,L-α-аланил-D,L-аспарагина в растворе фонового электролита, α_2 – полнота реакции протонирования частицы $HL^{\pm}$ (α_2 = 98–99%). Изменения энтальпии в процессе диссоциации карбоксильной группы пептида, полученные по первой методике, приведены в табл. 2.

По второй методике теплоты диссоциации H_2L^+ в интервале pH от 3.5 до 2.4 рассчитывали по соотношению

$$\Delta_{dis}H(H_2L^+) = -(\Delta_{mix}H_3 - \Delta_{dil}H_2)/\alpha_3, \quad (5)$$

где $\Delta_{mix}H_3$ – тепловой эффект взаимодействия раствора HNO_3 (0.9070 моль/кг раствора) с 0.02 M раствором пептида, $\Delta_{dil}H_2$ – изменение энтальпии в процессе разведения раствора HNO_3 в растворе фонового электролита, α_3 – полнота реакции протонирования частицы $HL^{\pm}$ (α_3 = 80–81%). Тепловые эффекты диссоциации протона карбоксильной группы пептида, полученные по второй методике, приведены в табл. 3.

Энтальпии ступенчатой диссоциации D,L-α-аланил-D,L-аспарагина при нулевой ионной силе находили по уравнению с одним индивидуальным параметром [8]

$$\Delta H - \Delta Z^2\Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (6)$$

где ΔH, ΔH° – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при I = 0, соответственно, $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически. ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов, b – эмпирический коэффициент.

Стандартные энтальпии ионизации частиц HL и H_2L^+, найденные по МНК, представлены в табл. 4. В качестве наиболее вероятного значения стандартной энтальпии диссоциации карбоксильной группы D,L-α-аланил-D,L-аспарагина при 298.15 K была принята средневзвешенная величина $\Delta_{dis}H(H_2L^+)$ = 560 ± 170 Дж/моль (по результатам двух методик). Эта величина и значение $\Delta_{dis}H(HL)$ получены в настоящей работе впервые.

Из данных табл. 1 и 2 видно, что природа фонового электролита оказывает влияние на тепловые эффекты изучаемых процессов. Эндотермичность ионизации аминогруппы пептида с ростом концентрации нитрата лития возрастает более существенно, чем с ростом концентрации нитрата калия. В случае диссоциации карбоксильной группы можно отметить противоположную тенденцию.

Стандартные термодинамические характеристики (Δ_rG°, Δ_rS°, ΔC_p°) процессов кислотно-основного взаимодействия в водном растворе D,L-α-аланил-D,L-аспарагина (табл. 4) в настоящей работе также определены впервые. Величина изменения теплоемкости в процессе ионизации карбоксильной группы D,L-α-аланил-D,L-аспарагина составляет ~−120 Дж/(мольK). Тепловой эффект диссоциации H_2L^+ невелик. Из табл. 4 видно, что в интервале 298.15–308.15 K происходит изменение

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации D,L-α-аланил-D,L-аспарагина (Δ_rG° и Δ_rH°, Дж/моль; Δ_rS° и $\Delta_rC_p^\circ$, Дж/(моль K))

T, K	pK°	Δ_rG°	Δ_rH°	$-\Delta_rS^\circ$	$\Delta_rC_p^\circ$
		$H_2L^+ \rightleftharpoons HL + H^+$			
288.15	2.97 ± 0.03	16410 ± 160	1680 ± 300	51.1 ± 0.4	−120 ± 20
298.15	2.96 ± 0.03	16920 ± 170	560 ± 170	54.8 ± 0.7	
308.15	2.95 ± 0.03	17430 ± 180	−670 ± 280	58.8 ± 0.3	
		$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$			
288.15	8.74 ± 0.01	48200 ± 60	43710 ± 400	15.6 ± 1.2	0 ± 30
298.15	8.47 ± 0.01	48360 ± 60	43880 ± 430	15.0 ± 1.3	
308.15	8.22 ± 0.01	48480 ± 60	44020 ± 470	14.5 ± 1.3	

знака теплоты ионизации карбоксильной группы пептида. При диссоциации аминогруппы D,L-α-аланил-D,L-аспарагина величина $\Delta_r C_{p2}$ близка к нулю. Отмеченные закономерности являются общими для ряда исследованных пептидов [9–11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Давиденко Н.К., Козачкова А.Н., Устюжанина Г.В.* // Координац. химия. 1989. Т. 15. № 9. С. 1246.
2. *Davies C.W.* // J. Chem. Soc. 1938. P. 2093.
3. *Васильев В.П.* // Теорет. и эксперим. химия. 1966. № 2. С. 353.
4. *Черников В.В.* Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиянтарной, 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой, этаноламин-N,N-диметиленфосфоновой кислот. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
5. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
6. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
7. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
8. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. С. 200.
9. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Горболетова Г.Г., Попова О.Н.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 4. С. 677.
10. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Горболетова Г.Г., Попова О.Н.* // Там же. 1997. Т. 71. № 9. С. 1586.
11. *Горболетова Г.Г., Кочергина Л.А., Васильев В.П.* // Там же. 2001. Т. 75. № 6. С. 1020.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2184–2188

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.49+539.113

САМОАССОЦИАЦИЯ НИКОТИНАМИДА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПО ДАННЫМ ^{1}H ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2001 г. Д. А. Веселков*, А. О. Лантушенко, Д. Б. Дэвис*, А. Н. Веселков****

**Беркбек-колледж Лондонского университета. Департамент химии, Лондон, Великобритания*

***Севастопольский государственный технический университет, Украина*

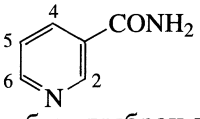
Поступила в редакцию 15.01.2001 г.

Изучена самоассоциация гидротропного агента – никотинамида в водном растворе методами одно- и двумерной ^{1}H ЯМР-спектроскопии (500 Мгц). Двумерные 2M-TOCSY- и 2M-ROESY-эксперименты использованы для отнесения сигналов протонов никотинамида. Измерены концентрационные и температурные зависимости химических сдвигов необменивающихся протонов молекул. Экспериментальные результаты проанализированы на основе бесконечномерных некооперативной и кооперативной моделей самоассоциации молекул. Рассчитаны равновесные константы взаимодействия, параметр кооперативности, энтальпия и энтропия реакций самоассоциации никотинамида, предельные химические сдвиги его протонов в ассоциате. Сделан вывод (параметр кооперативности $\sigma \approx 1$) об отсутствии кооперативности при ассоциации молекул никотинамида в водном растворе. Установлено образование стопочных ассоциатов ароматических молекул никотинамида за счет стэкинг-взаимодействия молекул. На основании полученных значений термодинамических параметров сделаны выводы о характере физических взаимодействий, ответственных за самоассоциацию молекул.

Поиск способов увеличения растворимости в воде малорастворимых лекарственных средств имеет важное практическое значение, так как вопрос солюбилизации антибиотиков является одним из основных в технологии их серийного производства. Существующие методы солюбилизации, такие как "мицеллизация" и использование "косольвентов", не всегда дают желаемый результат, поскольку приводят к сравнительно высокой токсичности продукта [1–3]. Вместе с тем эффект растворимости фармацевтических веществ может быть достигнут путем добавления в водный раствор гидротропных агентов. Как известно, гидротропия означает увеличение растворимости в воде одного соединения, обусловленное добавлением (обычно в больших концентрациях) другого хорошо растворимого вещества [4]. Это находится в противоречии с "нормальным" поведением растворов, поскольку добавление второго соединения, особенно в больших концентрациях, обычно вызывает осаждение растворенного вещества с меньшей растворимостью. К настоящему времени обнаружено несколько гидротпропных агентов, к которым можно отнести, например, мочевину, кофеин, триптофан и никотинамид [4–8].

Предполагаемый молекулярный механизм действия гидротропных веществ включает комплексообразование молекул, эффекты "всаливания" и изменения свойств растворителя [9, 10]. Характерной особенностью большинства гидротропных агентов является их способность к самоассоциации в водном растворе, особенно при их использовании в довольно высоких концентрациях (~1 М) [11–15]. В работе [14] отмечается корреляция между способностью к солюбилизации и самоассоциацией гидротропных веществ.

В настоящей работе методом одно- (1 М) и двумерной (2 М) ^{1}H ЯМР-спектроскопии (500 МГц) исследована самоассоциация гидротропного агента – никотинамида



в водном растворе. Никотинамид был выбран в качестве модельного гидротропного агента благодаря его способности к солюбилизации широкого круга лекарственных соединений и достаточно низкой токсичности [16–19]. По строению и медико-биологическому действию он близок к никотиновой кислоте и наравне с нею рассматривается как витамин РР. Никотинамид является специфическим противоаллергическим средством, улучшает углеводный обмен, действует положительно при многих формах заболеваний, обладает гипохолестеринемической активностью [20].

Как и многие другие гидротропные агенты, никотинамид образует самоассоциаты в водном растворе, однако имеющиеся в литературе сведения о количественных характеристиках реакций образования его ассоциатов весьма ограничены и во многом противоречивы [21]. Не проводился и термодинамический анализ реакций самоассоциации молекул никотинамида в водном растворе.

Вместе с тем информация о термодинамических параметрах самоассоциации его молекул важна для выяснения молекулярного механизма эффекта солюбилизации гидротропными веществами.

Особенности динамического равновесия молекул никотинамида в растворе определяли, как и ранее [22], на основе исследования концентрационных зависимостей протонных химических сдвигов. Термодинамические характеристики реакций самоассоциации рассчитывали на основе температурных зависимостей протонных химических сдвигов молекул в водном растворе [22, 23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Никотинамид ("Sigma") использовали без дополнительной очистки, лиофилизовали из D_2O с изотопной чистотой 99.95% ("Sigma") и растворяли в дейтерированном 0.1 М фосфатном буфере (pD = 7.1), содержащем 10^{-4} моль/л ЭДТА.

1М- и 2М-спектры ^{1}H ЯМР измеряли на спектрометре "Bruker DRX" с резонансной частотой 500 МГц. Остаточный сигнал HOD насыщался в период детектирования. Химический сдвиг определяли относительно 2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфокислоты, в качестве внутреннего стандарта использовали бромид тетраметиламмония. Концентрационные измерения протонных химических сдвигов никотинамида выполнены при двух температурах (298 и 310 K) в интервале концентраций от 238 до 1 ммоль/л. Температурные зависимости химических сдвигов протонов в растворе измеряли в диапазоне температур от 278 до 348 K. Двумерные гомоядерные TOCSY- и ROESY-эксперименты регистрировали при 298 K с использованием стандартных последовательностей импульсов, описанных ранее [22, 23]. Стабилизацию температуры в процессе измерений осуществляли BVT-регулятором.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отнесение сигналов в спектре ^{1}H ЯМР никотинамида получено на основании двумерных гомоядерных TOCSY- и ROESY-экспериментов. На рис. 1 представлены концентрационные зависимости химических сдвигов необменивающихся протонов никотинамида. При увеличении концентрации никотинамида наблюдается смещение резонансов протонов в область более сильного поля (низких частот), что происходит обычно при образовании стопочных ассоциатов ароматических молекул в растворе за счет стэкинг-взаимодействия хромофоров [22–26]. Это предполагает, что в агрегате плоскости соседних молекул ориентированы параллельно друг другу и стабилизированы стэкинг-взаимодействием ароматических колец молекул никотинамида.

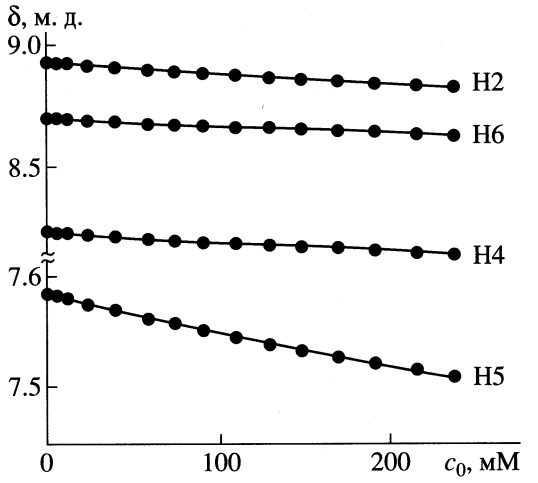


Рис. 1. Экспериментальные концентрационные зависимости химических сдвигов протонов никотинамида в водном растворе при 298 K.

Для интерпретации экспериментальных данных, как и ранее [22, 23], использовали модель бесконечной некооперативной самоассоциации молекул, в которой все константы равновесия K_j для реакций

$$X_j + X \xleftrightarrow{K_j} X_{j+1} \qquad (1)$$

предполагаются одинаковыми при всех j: $K_1 = K_2 = \ldots = K_j = K$. В такой модели зависимость химического сдвига δ от концентрации c имеет вид [22, 24]:

$$\delta = \delta_m + (\delta_i - \delta_m)[2Kc + 1 - (4Kc + 1)^{1/2}]/2Kc, \qquad (2)$$

где δ_i – протонный химический сдвиг для молекулы антибиотика внутри ассоциата, δ_m – протонный химический сдвиг в мономере, т.е. при бесконечном разбавлении. Экспериментальные данные обрабатывали на основе вариационного метода, описанного в [26]. Параметры δ_m, δ_i и K модели (2) находили из условия минимизации квадратичной функции невязки. Численная процедура минимизации функции невязки описана в [22, 26]. Результаты расчетов параметров для протонов никотинамида при 298 и 310 K приведены в таблице. Отметим, что рассчитанные таким образом величины K имеет смысл трактовать только как параметры выбранной модели (2) для каждого протона. По определению, K – равновесная константа ассоциации молекул и должна быть одинаковой для всех протонов. Среднее по всем параметрам значение $K = 0.73 \pm 0.05$ л/моль при 298 K существенно меньше, чем величины констант самоассоциации исследованных нами ранее ароматических лигандов в тех же условиях растворителя [22–26].

Исследование самоассоциации никотинамида методами светорассеяния и осмометрии показали [21], что равновесная константа образования три-

Расчетные значения параметров самоассоциации никотинамида (0.1M фосфатный буфер, pD = 7.1, 0.1M NaCl)

Hi	Бесконечномерная некооперативная модель			Бесконечномерная кооперативная модель			
	δ_m, м.д.	δ_i, м.д.	K, л/моль	δ_m, м.д.	δ_i, м.д.	K, л/моль	σ
			T = 298K				
H2	8.93	8.17	0.73 ± 0.05	8.93	8.16	0.72 ± 0.06	0.99 ± 0.01
H6	8.70	8.06		8.70	8.06		
H4	8.24	7.54		8.24	7.55		
H5	7.59	6.99		7.58	6.96		
			T = 310K				
H2	8.93	8.19	0.60 ± 0.06	8.93	8.26	0.67 ± 0.06	0.96 ± 0.02
H6	8.71	8.10		8.71	8.20		
H4	8.24	7.55		8.24	7.58		
H5	7.59	6.81		7.59	6.92		

меров (~14 л/моль) более чем на порядок превышает константу димеризации (~0.2 л/моль) никотинамида в водном растворе. Для того чтобы определить вероятность образования агрегатов никотинамида более высокого порядка, чем димеры, экспериментальные результаты были проанализированы с помощью бесконечномерной кооперативной модели самоассоциации, в которой равновесные константы реакции (1) предполагаются равными для всех $j \geq 2$ ($K_2 = K_3 = \ldots = K_j = K$) и $K_1 = \sigma K$, где σ – параметр кооперативности [22, 27]. Случай $\sigma = 1$ соответствует некооперативной модели. Система является кооперативной при $\sigma < 1$, когда образование димеров создает энергетически выгодные условия для последующей ассоциации молекул. Если $\sigma > 1$, то можно считать процесс самоассоциации антикооперативным. Такая модель приводит к следующей зависимости химического сдвига δ от концентрации [22, 27]:

$$\frac{\delta - \delta_m}{\delta_i - \delta_m} = 1 - \frac{c_1}{c_0} - \frac{\sigma K c_1^2}{c_0(1 - K c_1)}, \qquad (3)$$

где c_0 – исходная молярная концентрация никотинамида, c_1 – молярная концентрация его мономеров в растворе. В уравнение (3) входят четыре неизвестных параметра: δ_m, δ_i, σ и K, подлежащих определению по экспериментальным концентрационным зависимостям химического сдвига δ. Процедура расчетов параметров, подробно описанная в [22, 27], предусматривает определение равновесной молярной концентрации c_1, что обеспечивается обращением на каждом итерационном цикле к подпрограмме решения уравнения, составленного на основе закона сохранения массы и законов действующих масс для соответствующих реакций. Значения параметров, полученных в результате расчетов, представлены в таблице.

Величина параметра $\sigma \approx 1$ (таблица) свидетельствует об отсутствии кооперативности при самоассоциации молекул никотинамида. Этот результат находится в противоречии с выводами, сделанными на основании исследований самоассоциации никотинамида методами светорассеяния и осмометрии [21].

С нашей точки зрения, достаточно трудно обосновать, учитывая структурные особенности молекулы никотинамида, наличие кооперативности при самоассоциации этих молекул, т.е. существование энергетически выгодных взаимодействий при образовании агрегатов никотинамида более высокого порядка, чем димеры в водном растворе. Следует отметить, что отсутствие кооперативности имеет место и при образовании стопочных ассоциатов пиримидиновых оснований в водном растворе [28]. Анализ показывает, что параметр кооперативности σ существенно зависит от размера и характера боковых групп и цепей в ароматических молекулах лигандов [22–26].

Использование методики построения структур димеров никотинамида в водном растворе на основании рассчитанных значений индуцированных химических сдвигов протонов $\Delta\delta = \delta_m - \delta_d$ (таблица), как это сделано для других ароматических систем [22–26], не позволяет однозначно определить взаимное расположение молекул в димере ввиду симметрии теоретических кривых экранирования, рассчитанных квантово-механическим методом для шестичленного ароматического кольца никотинамида [29]. Можно предположить, что в водном растворе имеет место сложное равновесие ассоциатов молекул никотинамида, в котором равновероятно наличие различных по геометрии структур, характеризующихся всевозможной взаимной ориентацией ароматических колец в стопочных агрегатах.

ТЕРМОДИНАМИКА САМОАССОЦИАЦИИ НИКОТИНАМИДА

На рис. 2 представлены экспериментальные температурные зависимости химических сдвигов δ_i необменивающихся протонов никотинамида в водном растворе. Для описания зависимости δ_i от температуры можно воспользоваться следующей моделью [22]:

$$\delta_i(T_j) = f_m(T_j)\delta_{mi} + f_a(T_j)\delta_{ai}, \qquad (4)$$

где δ_{mi}, δ_{ai} и $f_m(T_j)$, $f_a(T_j)$ – значения протонных химических сдвигов и равновесные мольные доли мономерной формы никотинамида и в ассоциате соответственно при температуре T_j. В соотношении (4) предполагается, что величины δ_{mi} и δ_{ai} для протонов никотинамида не зависят от температуры в исследованном температурном интервале. Это обосновывается качественно одинаковым характером экспериментальных температурных зависимостей $\delta(T)$ для всех протонов никотинамида (рис. 2). Следовательно, можно полагать, что изменения химических сдвигов при повышении температуры вызваны, в основном, смещением молекулярного равновесия в растворе. Аналогичная ситуация имеет место и для других ароматических лигандов в водном растворе [22–26]. В модели (4) влияние температуры на значения δ учитывается тем, что мольные доли f_m и f_a, однозначно связанные с равновесной константой ассоциации молекул K, являются функциями температуры. Определение температурной зависимости константы равновесия позволяет найти термодинамические параметры – энтальпию (ΔH) и энтропию (ΔS) самоассоциации молекул никотинамида. Подробное описание метода расчета величин ΔH и ΔS приведено в [22]. Расчетные значения стандартных термодинамических параметров самоассоциации молекул никотинамида равны: $\Delta H^\circ = -15.7 \pm 2.3$ кДж/моль, $\Delta S^\circ = -55.2 \pm 7.3$ Дж/(моль K), $\Delta G^\circ = 780 \pm 140$ Дж/моль.

Известно, что экзотермические реакции характерны для процессов самоассоциации, включающих в себя стэкинг-взаимодействие ароматических систем с делокализованными π-электронами, таких как пуриновые основания, акридиновые красители и т.п. Считается, что самоассоциация ароматических лигандов происходит главным образом в результате дисперсионных взаимодействий хромофоров этих молекул [30, 31]. Такие взаимодействия характеризуются отрицательными энтальпией и энтропией [32]. Полученные в настоящей работе значения энтальпии для реакций самоассоциации никотинамида существенно меньше по абсолютной величине, чем ΔH агрегации (в аналогичных экспериментальных условиях) ароматических лигандов, хромофоры которых содержат два или три ароматических кольца [22–26, 33, 34].

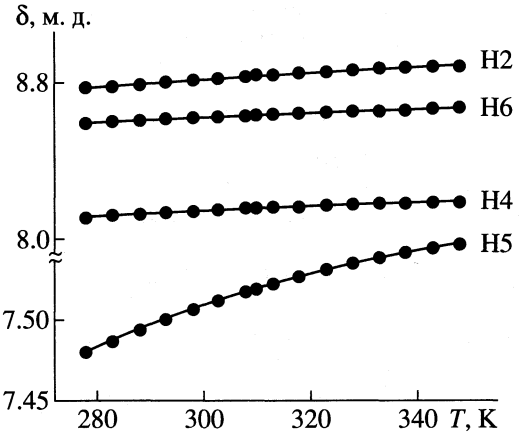


Рис. 2. Экспериментальные температурные зависимости химических сдвигов протонов никотинамида в водном растворе при концентрации 0.238 моль/л.

Сравнительный анализ величин ΔH реакций самоассоциации ароматических биологически активных веществ [22–26, 33, 34] и никотинамида (таблица) свидетельствует о том, что абсолютное значение энтальпии образования агрегатов никотинамида несколько превышает вклад в ΔH одного ароматического кольца хромофоров исследованных лигандов. Это позволяет предположить, что в самоассоциатах никотинамида, кроме стэкинг-взаимодействий, существует дополнительная стабилизация агрегированных комплексов молекул, например, за счет образования водородных связей между аминогруппой и кислородом в $CONH_2$-группе никотинамида. Формирование водородной связи приводит к отрицательным значениям ΔH и ΔS [32, 35, 36]. Энтальпия образования водородной связи в водном растворе, по различным оценкам, находится в пределах от –8 до –13 кДж/моль [32]. Проведенные нами исследования [22–26, 33, 34] показывают, что термодинимические параметры ΔH и ΔS самоассоциации ароматических лигандов существенно зависят как от химической структуры хромофоров, так и от характера боковых цепей и групп в ароматических молекулах.

Определение термодинамических параметров самоассоциации никотинамида позволяет провести детальный анализ процесса гетероассоциации его молекул в смешанном растворе с биологически активными веществами [34, 37], что необходимо для выяснения молекулярного механизма эффекта солюбилизации гидротропных веществ [14–16].

Выражаем благодарность Объединенному исследовательскому центру Лондонского университета за предоставленную возможность в Беркбек-колледже использовать для измерений ЯМР-спектрометр “Bruker DRX” (500 МГц).

Работа частично финансировалась Международной программой INTAS (грант INTAS-97-31753).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Attwood D., Florence A.T.* // Pharmacy and Biology. N.Y.: Chapman and Hall, 1983. P. 238.
2. *Woolfson A.D., McCafferty D.F., Launchbury A.P.* // Int. J. Pharm. 1986. V. 34. P. 17.
3. *Braqzean G.A., Fung H.L.* // J. Pharm. Sci. 1990. V. 79. P. 393.
4. *Guttman D.E., Althalye M.Y.J.* // Am. Pharm. Assoc. 1960. V. 49. P. 687.
5. *Shan S.P., Flanagan D.R.* // J. Pharm. Sci. 1990. V. 79. P. 889.
6. *Ibrahim S.A., Ammar H.O., Kasen A.A., Abu-Zaid S.S.* // Pharmazie. 1979. V. 34. P. 809.
7. *Frost D.V.* // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 1064.
8. *Jain N.K., Patel V.V., Taneja L.N.* // Pharmazie. 1988. V. 43. P. 194.
9. *Boylan J.* // The theory and practice of industrial pharmacy / Ed. by L. Lackman, H.A. Lieberman, J.L. Kanig. 3rd ed. Lea and Febiger. Phila. P.A., 1986. P. 246.
10. *Ueda S.* // Chem. Pharm. Bull. 1996. V. 14. P. 39.
11. *Birdsall B., Feeney J., Partington P.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1973. V. 2. P. 2145.
12. *Saleh A.M., El-Khordaqui L.K., Florecne A.T.* // Arch. Pharm. Chem. 1986. V. 14. P. 64.
13. *Charman W.N., Lai C.S.C., Finnin B.D., Reed B.L.* // Pharm. Res. 1991. V. 8. P. 1144.
14. *Coffman R.E., Kildsig D.O.* // Ibid, 1996. V. 13. P. 1460.
15. *Lim L.-Y., Go M.-L.* // Eur. J. Pharm. Sci. 2000. V. 10. P. 17.
16. *Hussain M.A., Diluccio R.L., Maurin M.B.* // J. Pharm. Sci. 1993. V. 82. P. 77.
17. *Chen A.X., Zito S.W., Nash R.A.* // Pharm. Res. 1994. V. 11. P. 398.
18. *Hazma Y.E., Paruta A.N.* // Drug Dev. Ind. Pharm. 1985. V. 11. P. 1577.
19. *Suzuki H., Sunada H.* // Chem. Pharm. Bull. 1998. V. 46. P. 125.
20. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства М.: Медицина, 1985. Т. 2. С. 15.
21. *Coffman R.E., Kidsig D.O.* // J. Pharm. Sci. 1996. V. 85. P. 848.
22. *Davies D.B., Djimant L.N., Veselkov A.N.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 383.
23. *Итон Р.Дж., Веселков Д.А., Барановский С.Ф. и др.* // Хим. физика. 2000. Т. 19. С. 98.
24. *Веселков А.Н., Дымант Л.Н., Барановский С.Ф.* // Там же. 1994. Т.13. С. 72.
25. *Веселков А.Н., Дымант Л.Н., Барановский С.Ф. и др.* // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. С. 81.
26. *Veselkov A.N., Djimant L.N., Karawajew L., Kulikov E.L.* // Studia Biophysica. 1985. B. 106. S. 171.
27. *Веселков А.Н., Дымант Л.Н.* // Хим. физика 1988. Т. 7. С. 711.
28. *Ts'o P.O.P.* // Fine structure of proteins and nucleic acids / Ed. by G.D. Fasman, S.F. Timasheff. N.Y., 1970. P. 49.
29. *Giessner-Prettre C., Pullman B.* // Quart. Rev. Biophys. 1987. V. 20. P. 113.
30. *Delbarre A., Roques B.P., Le Pecq J.B. et al.* // Biophys. Chem. 1976. V. 4. P. 275.
31. *Chaires J.B.* // Biopolymers. 1985. V. 24. P. 403.
32. *Ross P.D., Subramanian S.* // Biochem. 1981. V. 20. P. 3096.
33. *Веселков Д.А., Дэвис Д.Б., Дымант Л.Н., Веселков А.Н.* // Биополимеры и клетка. 2000. Т. 16. № 6.
34. *Davies D.B., Veselkov D.A., Veselkov A.N.* // Mol. Phys. 1999. V. 97. P. 439.
35. *Sturtevant J.M.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1977. V. 74. P. 2236.
36. *Marky L.A., Blumenfeld K.S., Breslauer K.J.* // Nucleic Acids Res. 1983. V. 11. P. 2857.
37. *Davies D.B., Veselkov D.A., Kodintsev V.V. et al.* // Mol. Phys. 2000. V. 98. P. 1961.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2189–2195

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 539.219.3

ДИФФУЗИЯ В ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ С ХИМИЧЕСКИ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ

© 2001 г. М. А. Захаров

Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого

E.mail: theorphy@novsu.ac.ru

Поступила в редакцию 16.04.2001 г.

Развита феноменологическая теория тройных твердых растворов замещения со взаимозависимыми компонентами. Взаимная зависимость компонентов является следствием образования в системе химической связи, приводящей к объединению атомов двух сортов в молекулы $A_\alpha B_\beta$. На основе обобщенной решеточной модели, учитывающей собственные атомные объемы компонентов, в приближении локального равновесия выведена замкнутая система эволюционных уравнений, описывающая диффузионную кинетику химически неравновесного тройного твердого раствора со взаимозависимыми компонентами. Найдена и исследована концентрационная зависимость эффективного коэффициента диффузии, являющегося в таких псевдобинарных системах аналогом коэффициента взаимной диффузии. На основании известной концентрационной зависимости эффективного коэффициента диффузии определены условия протекания в растворе как нормальной, так и восходящей диффузии.

Данная работа продолжает начатое в [1] построение феноменологической теории тройных твердых растворов замещения с учетом двух форм короткодействия – отталкивания типа "жесткой сердцевины" и химической связи, приводящей к объединению атомов двух сортов в молекулы $A_\alpha B_\beta$; последние в определенных пределах термодинамических условий могут рассматриваться как единое целое. При этом методами статистической термодинамики осуществлялся одновременный учет как короткодействующего отталкивания с помощью введения собственных объемов атомов компонентов ω_i и условия плотной упаковки [2, 3] (см., также [4, 5])

$$\sum_{i=1}^{3} \omega_i n_i(\mathbf{r}) = 1, \qquad (1)$$

так и химической связи, приводящей к взаимной зависимости локальных плотностей $n_1(\mathbf{r})$ и $n_2(\mathbf{r})$ компонентов, образующих молекулы, с помощью соотношения

$$n_1(\mathbf{r})/\alpha = n_2(\mathbf{r})/\beta, \qquad (2)$$

где α и β– стехиометрические коэффициенты.

Однако проведенное в [1] рассмотрение носило исключительно термостатический характер, что не позволяло исследовать эволюцию подобных систем. Между тем исследование перестройки твердых растворов со взаимозависимыми компонентами представляет собой отдельную и весьма интересную задачу. Это обусловлено, по меньшей мере, двумя обстоятельствами. Во-первых, наличие взаимозависимых компонентов приводит к взаимной зависимости и соответствующих потоков, а условие плотной упаковки накладывает еще одно дополнительное условие на потоки. Тем самым можно естественным путем осуществлять учет "перекрестных" эффектов, обусловленных взаимодействием диффузионных потоков компонентов. Во-вторых, возникновение взаимной зависимости компонентов позволяет рассматривать исходный раствор как псевдобинарную систему, состоящую из одноатомного компонента С и молекулярного компонента $A_\alpha B_\beta$, при этом гидродинамическую стадию перестройки такой системы можно рассматривать как взаимную диффузию в обобщенном смысле. Исследованию указанных вопросов и посвящена настоящая работа.

УРАВНЕНИЯ ДИФФУЗИОННОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ РАСТВОРА

Гидродинамическая стадия перестройки многокомпонентных конденсированных систем описывается, как правило, на основании обычных уравнений непрерывности

$$\partial n_i(\mathbf{r}, t)/\partial t + \mathrm{div}\mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t) = 0, \qquad (3)$$

где $n_i(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t)$ – локальные плотность числа частиц и поток i-го компонента системы, причем пространственная и временна́я переменные ($\mathbf{r}$ и t) понимаются в "гидродинамическом" смысле [6], связанном с "огрублением" масштабов длин и времен на этой стадии эволюции.

В реальных неравновесных системах могут иметь место различные формы неравновесности (механическая, тепловая или химическая), а так-

же их комбинации, вызванные "перекрестными" эффектами (термодиффузия, эффект Дюфура) и соответствующими внешними термодинамическими условиями. Однако в твердых растворах температуры и давления, как правило, выравниваются за интервалы времени, значительно меньшие, чем характерные временны́е масштабы химической эволюции [7], поэтому условия механического и теплового равновесий, как правило, выполняются. В этой связи при кинетическом описании сплавов наиболее существенным в большинстве случаев является учет химической неравновесности как самой медленной.

Существование потоков вещества в химически неравновесной системе обусловлено отличными от нуля градиентами локальных химических потенциалов – последние играют роль обобщенных термодинамических сил. В линейном приближении термодинамики необратимых процессов в отсутствие внешних полей связь между градиентами химических потенциалов и порождаемыми ими потоками имеет вид

$$\mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^{m} L_{ij} \nabla\left(\frac{\mu_j(\mathbf{r}, t)}{T}\right), \qquad (4)$$

где L_{ij} – коэффициенты Онсагера; $\mu_j(\mathbf{r}, t)$ – локальный химический потенциал j-го компонента, зависящий от локальных плотностей всех компонентов; T – температура в энергетических единицах.

Таким образом, перестройка m-компонентной химически неравновесной системы может быть описана совокупностью эволюционных уравнений

$$\frac{\partial n_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \mathrm{div}\left\{\sum_{j=1}^{m} L_{ij} \nabla\left(\frac{\mu_j(n_1(\mathbf{r}, t), \ldots, n_m(\mathbf{r}, t))}{T}\right)\right\}, \qquad (5)$$

$$(i = 1, \ldots, m).$$

При известной в рамках конкретной модели раствора связи между химическими потенциалами и плотностями, а также заданных начальных и граничных условиях решение системы (5) однозначно определяет эволюцию локального состава сплава на гидродинамической стадии перестройки.

В работе [1] были найдены соотношения, связывающие постоянные химические потенциалы и локальные плотности химически равновесного тройного раствора в приближении самосогласованного поля и с учетом отталкивания типа "жесткой сердцевины" и взаимной зависимости компонентов

$$\begin{aligned} \mu_1 &= s_1(\mathbf{r}) + \varphi_1(\mathbf{r}) - \omega_1\psi(\mathbf{r}) - \sigma(\mathbf{r})/\alpha, \\ \mu_2 &= s_2(\mathbf{r}) + \varphi_2(\mathbf{r}) - \omega_2\psi(\mathbf{r}) - \sigma(\mathbf{r})/\beta, \\ \mu_3 &= s_3(\mathbf{r}) + \varphi_3(\mathbf{r}) - \omega_3\psi(\mathbf{r}), \end{aligned} \qquad (6)$$

где

$$\begin{aligned} s_1(\mathbf{r}) &= s_2(\mathbf{r}) = \frac{T}{\alpha+\beta}\ln\left(\frac{n_1(\mathbf{r}) + n_2(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})(\alpha+\beta)}\right), \\ s_3(\mathbf{r}) &= T\ln(n_3(\mathbf{r})/n(\mathbf{r})), \\ \varphi_1(\mathbf{r}) &= \varphi_2(\mathbf{r}) = \frac{1}{\alpha+\beta}\int\left[v_{00}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\times\right. \\ &\left.\times\left(\frac{n_1(\mathbf{r}') + n_2(\mathbf{r}')}{\alpha+\beta}\right) + v_{03}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')n_3(\mathbf{r}')\right]dV', \\ \varphi_3(\mathbf{r}) &= \int\left[v_{33}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')n_3(\mathbf{r}') + \right. \\ &\left. + v_{03}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\left(\frac{n_1(\mathbf{r}') + n_2(\mathbf{r}')}{\alpha+\beta}\right)\right]dV'. \end{aligned} \qquad (7)$$

Здесь введены обозначения

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= [n_1(\mathbf{r}) + n_2(\mathbf{r})]/(\alpha+\beta) + n_3(\mathbf{r}), \\ v_{00}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') &= \alpha^2 v_{11}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + \beta^2 v_{22}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + \\ &+ 2\alpha\beta v_{12}(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \\ v_{03}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') &= \alpha v_{13}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + \beta v_{23}(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \end{aligned} \qquad (8)$$

$v_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ $(i = 1, 2, 3)$ – дальнодействующие части парных межатомных потенциалов; интегрирование ведется по всему объему раствора V. Величины $\psi(\mathbf{r})$ и $\sigma(\mathbf{r})$ в соотношениях (6) – неопределенные множители Лагранжа, которые появились вследствие учета условий плотной упаковки (1) и взаимной зависимости плотностей (2) при минимизации функционала энергии Гельмгольца.

Соотношения (6) и (7), полученные для равновесного раствора, с одним отличием применимы и к химически неравновесным системам. Для перехода от термостатического описания к гидродинамической стадии кинетики необходимо воспользоваться условием локальной равновесности системы. Это означает, что термодинамические переменные $\{\mu_i\}$, $\{n_i\}$, ψ и σ становятся функциями как координат, так и времени, сохраняя при этом между собой связи (1), (2), (6) и (7), присущие равновесному раствору.

Учитывая локальную равновесность раствора, достигшего гидродинамической стадии перестройки, подставим выражения для химических потенциалов (6) в эволюционные уравнения (5)

$$\frac{\partial n_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{T}\mathrm{div}\left\{\sum_{j=1}^{3} L_{ij}\nabla(s_j(\mathbf{r}, t) + \varphi_j(\mathbf{r}, t) - \right.$$

$$\left. - \omega_j\psi(\mathbf{r}, t)) - \left(\frac{L_{i1}}{\alpha} - \frac{L_{i2}}{\beta}\right)\nabla\sigma(\mathbf{r}, t)\right\}, \qquad (9)$$

$$i = 1, 2, 3.$$

Из трех диффузионных уравнений (9) независимым является только одно. Действительно, из условия плотной упаковки (1) и уравнений непрерывности (3) следует связь между потоками компонентов

$$\sum_{i=1}^{3} \omega_i \frac{\partial n_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla\left(\sum_{i=1}^{3} \omega_i \mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t)\right) = 0. \quad (10)$$

С другой стороны, взаимная зависимость локальных плотностей двух компонентов раствора (2) влечет взаимную зависимость и их потоков

$$\frac{1}{\alpha}\frac{\partial n_1(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \frac{1}{\beta}\frac{\partial n_2(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla\left(\frac{\mathbf{J}_1(\mathbf{r}, t)}{\alpha} - \frac{\mathbf{J}_2(\mathbf{r}, t)}{\beta}\right) = 0. \quad (11)$$

Принимая во внимание отсутствие потоков на бесконечности, выражения (10) и (11) можно упростить

$$\sum_{i=1}^{3} \omega_i \mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t) = 0, \quad \frac{\mathbf{J}_1(\mathbf{r}, t)}{\alpha} - \frac{\mathbf{J}_2(\mathbf{r}, t)}{\beta} = 0. \quad (12)$$

Связи между потоками компонентов тройного раствора (12), являющиеся следствием учета двух форм короткодействия, представляют собой своеобразный учет "перекрестных" эффектов в системе, аналогичный роли недиагональных элементов матрицы феноменологических кинетических коэффициентов в теории Онсагера. Так, первое соотношение (12) есть следствие условия занятости каждого элемента пространства каким-либо компонентом раствора с учетом различий в собственных объемах разных сортов атомов. Отсюда в случае равенства собственных объемов атомов всех компонентов следует обычное условие равенства нулю суммарного потока вещества

$$\sum_{i=1}^{3} \mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t) = 0.$$

Второе соотношение (12), выражающее связь диффузионных потоков взаимозависимых компонентов, входящих в состав молекулярного компонента, также является естественным. В частности, исчезновение потока одного из взаимозависимых компонентов приводит к исчезновению потока и второго из взаимозависимых компонентов.

Перейдем к анализу системы эволюционных уравнений (9), принимая во внимание полученные связи между потоками (12), учитывающие особенности короткодействия в растворе. Прежде всего отметим, что кинетические коэффициенты (наряду с зависимостью от межатомных потенциалов) в общем случае являются функциями температуры и локальных плотностей всех компонентов $L_{ij} = L_{ij}(T, n_1(\mathbf{r}, t), n_2(\mathbf{r}, t), n_3(\mathbf{r}, t))$. При этом в исследуемой модели раствора можно обоснованно пренебречь недиагональными элементами матрицы кинетических коэффициентов

$$L_{ij} = D_i \delta_{ij} n_j(\mathbf{r}, t), \quad (13)$$

где D_i – коэффициент самодиффузии i-го компонента, δ_{ij} – символ Кронекера. Допустимость подобной процедуры обусловлена двумя обстоятельствами. Во-первых, недиагональные кинетические коэффициенты, учитывающие "перекрестные" эффекты, как правило, малы по сравнению с диагональными [8, 9]. Во-вторых, и это наиболее существенное, рассматриваемая модель, как отмечалось, позволяет учитывать взаимодействие диффузионных потоков даже в диагональном приближении, поскольку между потоками существуют связи (12).

В результате диагонализации (13) система эволюционных уравнений (9) примет вид

$$\frac{\partial n_1(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{T}\mathrm{div}\left\{D_1 n_1(\mathbf{r}, t)\left(\nabla s_1(\mathbf{r}, t) + \nabla\varphi_1(\mathbf{r}, t) - \omega_1\nabla\psi(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{\alpha}\nabla\sigma(\mathbf{r}, t)\right)\right\},$$

$$\frac{\partial n_2(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{T}\mathrm{div}\left\{D_2 n_2(\mathbf{r}, t)\left(\nabla s_2(\mathbf{r}, t) + \nabla\varphi_2(\mathbf{r}, t) - \omega_2\nabla\psi(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{\beta}\nabla\sigma(\mathbf{r}, t)\right)\right\}, \quad (14)$$

$$\frac{\partial n_3(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{T}\mathrm{div}\{D_3 n_3(\mathbf{r}, t) \times (\nabla s_3(\mathbf{r}, t) + \nabla\varphi_3(\mathbf{r}, t) - \omega_3\nabla\psi(\mathbf{r}, t))\}.$$

Используя связи между потоками (12), из эволюционных уравнений (14) можно исключить $\nabla\psi(\mathbf{r}, t)$ и $\nabla\sigma(\mathbf{r}, t)$ как решения линейной неоднородной системы

$$A\begin{pmatrix} \nabla\psi(\mathbf{r}, t) \\ \nabla\sigma(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{j=1}^{3} D_j\omega_j n_j(\mathbf{r}, t)\nabla(s_j(\mathbf{r}, t) + \varphi_j(\mathbf{r}, t)) \\ D_1 n_1(\mathbf{r}, t)\nabla(s_1(\mathbf{r}, t) + \varphi_1(\mathbf{r}, t))/\alpha - D_2 n_2(\mathbf{r}, t)\nabla(s_2(\mathbf{r}, t) + \varphi_2(\mathbf{r}, t))/\beta \end{pmatrix}, \quad (15)$$

где матрица A имеет вид

$$A = \begin{pmatrix} \sum_{j=1}^{3} D_i\omega_i^2 n(\mathbf{r}, t) & \frac{D_1\omega_1 n_1(\mathbf{r}, t)}{\alpha} - \frac{D_2\omega_2 n_2(\mathbf{r}, t)}{\beta} \\ \frac{D_1\omega_1 n_1(\mathbf{r}, t)}{\alpha} - \frac{D_2\omega_2 n_2(\mathbf{r}, t)}{\beta} & \frac{D_1 n_1(\mathbf{r}, t)}{\alpha^2} + \frac{D_2 n_2(\mathbf{r}, t)}{\beta^2} \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Уравнения системы (14), где $\nabla\psi(\mathbf{r}, t)$ и $\nabla\sigma(\mathbf{r}, t)$ определяются из (15), являются нелинейными интегро-дифференциальными (см. (7)) и описывают гидродинамическую стадию перестройки тройного твердого раствора со взаимозависимыми компонентами и объемными эффектами. Для однозначности решений системы (14) дополним ее начальными условиями $n_i(\mathbf{r}, 0) = f_i(\mathbf{r})$, сформулировав тем самым задачу Коши для неограниченного раствора.

Эволюционные уравнения системы (14), в отличие от обычных диффузионных уравнений, являются нелокальными, поскольку $\varphi_i(\mathbf{r}, t)$, согласно (7), учитывают влияние самосогласованного поля, создаваемого всеми частицами объема раствора. Между тем, в твердых растворах замещения, как правило, можно ограничивать радиусы действия межатомных потенциалов [10]. Следует отметить, что подобная процедура для растворов внедрения, где радиусы действия потенциалов существенно дальнодействующие, требует строгого обоснования [10].

Положим, что масштаб расстояний, на которых заметно изменяются локальные плотности, значительно превосходит радиусы действий всех межатомных потенциалов. Это допущение позволяет ввести характерную длину a_0, локализующую действия межатомных потенциалов. Тогда полевые члены $\varphi_i(\mathbf{r}, t)$ из (7) примут вид

$$\varphi_1(\mathbf{r}, t) = \varphi_2(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\alpha + \beta} \times$$

$$\times \left\{ [\alpha^2 Q_{11} + \beta^2 Q_{22} + 2\alpha\beta Q_{12}] \left(\frac{n_1(\mathbf{r}, t) + n_2(\mathbf{r}, t)}{\alpha + \beta} \right) + \right.$$

$$\left. + [\alpha Q_{13} + \beta Q_{23}] n_3(\mathbf{r}, t) \right\}, \quad (17)$$

$$\varphi_3(\mathbf{r}, t) = Q_{33} n_3(\mathbf{r}, t) +$$

$$+ [\alpha Q_{13} + \beta Q_{23}] \left(\frac{n_1(\mathbf{r}, t) + n_2(\mathbf{r}, t)}{\alpha + \beta} \right),$$

где

$$Q_{ij} = \int\limits_{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| < a_0} v_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dV'. \quad (18)$$

В результате диффузионные уравнения системы (14) становятся локальными и представимы в виде

$$\partial n_i(\mathbf{r}, t)/\partial t = \mathrm{div}\{D_{\mathrm{eff}} \nabla n_i(\mathbf{r}, t)\}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (19)$$

где D_{eff} – единый для всех эволюционных уравнений (19) "эффективный" коэффициент диффузии в тройном растворе со взаимозависимыми компонентами, являющийся аналогом коэффициента взаимной диффузии. Эффективный коэффициент диффузии определяется из (14) с учетом (7) и (17) следующим выражением:

$$D_{\mathrm{eff}} = \{D_1 D_2 D_3 n_1 n_2 n_3 / [D_1 D_2 n_1 n_2 (\omega_1\alpha + \omega_2\beta)^2 +$$

$$+ D_1 D_3 n_1 n_3 \omega_3^2 \beta^2 + D_2 D_3 n_2 n_3 \omega_3^2 \alpha^2]\} \times \quad (20)$$

$$\times [W/T + (\alpha + \beta)/n n_3 (n_1 + n_2)],$$

где

$$W = \omega_3^2(\alpha^2 Q_{11} + \beta^2 Q_{22} + 2\alpha\beta Q_{12}) + (\omega_1\alpha + \omega_2\beta)^2 \times$$
$$\times Q_{33} - 2(\omega_1\alpha + \omega_2\beta)\omega_3(\alpha Q_{13} + \beta Q_{23}) \quad (21)$$

(зависимость локальных плотностей от $\mathbf{r}$ и t в (20) для краткости опущена).

Как видно из (20) и (21), эффективный коэффициент диффузии в рамках данной модели зависит от локального состава, собственных объемов атомов компонентов раствора и потенциалов парных взаимодействий. Между тем, хорошо известно (см., например, [11]), что именно зависимость коэффициентов диффузии от состава и межатомных потенциалов может служить причиной не только обычной (нормальной) диффузии, но и приводить при определенных условиях к "восходящей" диффузии (эффект Горского) (см., например, обзор [12]). В этой связи представляет интерес анализ зависимости эффективного коэффициента диффузии тройного твердого раствора со взаимозависимыми компонентами (20) от локального состава и выявление достаточных условий возникновения в системе восходящей диффузии.

ЭФФЕКТИВНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ В ТРОЙНЫХ РАСТВОРАХ СО ВЗАИМОЗАВИСИМЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Для исследования эффективного коэффициента диффузии и его роли в перестройке тройных твердых растворов со взаимозависимыми компонентами удобно исходную тройную систему рассмотреть как псевдобинарную, состоящую из молекулярного компонента $A_\alpha B_\beta$ с локальной плотностью $n_0(\mathbf{r}, t)$ и собственным молекулярным объемом ω_0 и одноатомного компонента C с локальной плотностью $n_3(\mathbf{r}, t)$ и собственным атомным объемом ω_3. Тогда условие плотной упаковки (1) для раствора, состоящего из компонентов $A_\alpha B_\beta$ и C, в приближении локального равновесия примет вид

$$\omega_0 n_0(\mathbf{r}, t) + \omega_3 n_3(\mathbf{r}, t) = 1.$$

При этом локальные плотности исходных одноатомных и молекулярного компонентов связаны очевидным соотношением

$$\omega_1 n_1(\mathbf{r}, t) + \omega_2 n_2(\mathbf{r}, t) = \omega_0 n_0(\mathbf{r}, t).$$

Вместе с тем собственный молекулярный объем ω_0 выражается через атомные объемы ω_1 и ω_2 следующим образом: $\omega_0 = \omega_1\alpha + \omega_2\beta$. Отсюда, используя условие взаимной зависимости компонентов (2), выразим локальные плотности $n_1(\mathbf{r}, t)$ и $n_2(\mathbf{r}, t)$ через плотность молекулярного компонента $n_0(\mathbf{r}, t)$:

$$n_1(\mathbf{r}, t) = \alpha n_0(\mathbf{r}, t), \quad n_2(\mathbf{r}, t) = \beta n_0(\mathbf{r}, t).$$

Тогда три диффузионных уравнения (19) с учетом их линейной зависимости (11) сводятся к двум эволюционным уравнениям

$$\begin{aligned} \partial n_0(\mathbf{r}, t)/\partial t &= \operatorname{div}\{D_{\text{eff}} \nabla n_0(\mathbf{r}, t)\}, \\ \partial n_3(\mathbf{r}, t)/\partial t &= \operatorname{div}\{D_{\text{eff}} \nabla n_3(\mathbf{r}, t)\}, \end{aligned} \tag{22}$$

где D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии, определяемый выражением (20). Отметим, что в силу условия плотной упаковки псевдобинарной системы ($\omega_0 n_0(\mathbf{r}, t) + \omega_3 n_3(\mathbf{r}, t) = 1$) из двух эволюционных уравнений (22) независимым является только одно. При этом, как видно из систем (19) и (22), эффективный коэффициент диффузии в тройных растворах со взаимозависимыми компонентами действительно играет роль, аналогичную роли коэффициента взаимной диффузии бинарных систем.

Таким образом, задача описания диффузии в тройном растворе со взаимозависимыми компонентами (14) эквивалентна задаче описания взаимной диффузии в псевдобинарной системе (22), состоящей из компонентов $A_\alpha B_\beta$ и C, с некоторым эффективным коэффициентом диффузии. В явном выражении для эффективного коэффициента диффузии (20) на основании соотношений

$$\begin{aligned} n_1(\mathbf{r}, t) &= \alpha n_0(\mathbf{r}, t), \\ n_2(\mathbf{r}, t) &= \beta n_0(\mathbf{r}, t), \end{aligned}$$

$\omega_0 = \omega_1\alpha + \omega_2\beta$, можно исключить локальные плотности и атомные объемы исходных компонентов A и B

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_1 D_2 D_3}{D_1 D_2 \omega_0^2 n_0(\mathbf{r}, t) + (D_1 D_3 \beta + D_2 D_3 \alpha)\omega_3^2 n_3(\mathbf{r}, t)} \left(\frac{n_0(\mathbf{r}, t) n_3(\mathbf{r}, t) \omega_0^2 \omega_3^2}{T} \left[\frac{Q_{00}}{\omega_0^2} + \frac{Q_{33}}{\omega_3^2} - 2\frac{Q_{03}}{\omega_0 \omega_3} \right] + \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \right), \tag{23}$$

где $Q_{00} = \alpha^2 Q_{11} + \beta^2 Q_{22} + 2\alpha\beta Q_{12}$, $Q_{03} = \alpha Q_{13} + \beta Q_{23}$ и $n(\mathbf{r}, t) = n_0(\mathbf{r}, t) + n_3(\mathbf{r}, t)$.

Эффективный коэффициент диффузии (23) по структуре оказывается аналогичным известному в рамках обобщенной решеточной модели коэффициенту взаимной диффузии бинарного раствора [13]

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_0 D_3}{D_0 \omega_0^2 n_0(\mathbf{r}, t) + D_3 \omega_3^2 n_3(\mathbf{r}, t)} \times \left(\frac{n_0(\mathbf{r}, t) n_3(\mathbf{r}, t) \omega_0^2 \omega_3^2}{T} \left[\frac{Q_{00}}{\omega_0^2} + \frac{Q_{33}}{\omega_3^2} - 2\frac{Q_{03}}{\omega_0 \omega_3} \right] + \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \right) \tag{24}$$

при условии, что введенный здесь коэффициент самодиффузии D_0 молекулярного компонента $A_\alpha B_\beta$ связан с коэффициентами самодиффузии D_1 и D_2 исходных одноатомных компонентов A и B следующим соотношением:

$$1/D_0 = \alpha/D_1 + \beta/D_2. \tag{25}$$

Полученная связь дает прогнозируемые результаты в частных случаях. Так, при малой диффузионной подвижности исходных компонентов ($D_i \longrightarrow 0$, $i = 1, 2$) молекулярный компонент также малоподвижен ($D_0 \longrightarrow 0$). С другой стороны, если один из одноатомных компонентов является быстрым ($D_1 \longrightarrow \infty$), тогда диффузионная подвижность молекулярного компонента определяется диффузионной подвижностью медленного одноатомного компонента ($D_0 = D_2/\beta$).

Для дальнейшего анализа эффективного коэффициента диффузии (24) удобно выразить D_{eff} через атомную концентрацию компонента C:

$$c(\mathbf{r}, t) = n_3(\mathbf{r}, t)/n(\mathbf{r}, t), \tag{26}$$

отсюда

$$n(\mathbf{r}, t) = 1/[\omega_0(1 - c(\mathbf{r}, t)) + \omega_3 c(\mathbf{r}, t)] \equiv$$
$$\equiv 1/\omega(c(\mathbf{r}, t)),$$
$$n_0(\mathbf{r}, t) = [1 - c(\mathbf{r}, t)]/\omega(c(\mathbf{r}, t)), \quad (27)$$
$$n_3(\mathbf{r}, t) = c(\mathbf{r}, t)/\omega(c(\mathbf{r}, t)).$$

Подставляя (27) в (24), получим концентрационную зависимость эффективного коэффициента диффузии

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_0 D_3 [\omega(c(\mathbf{r}, t))]^2}{D_0\omega_0^2(1 - c(\mathbf{r}, t)) + D_3\omega_3^2 c(\mathbf{r}, t)} \times$$
$$\times \left(1 + \frac{c(\mathbf{r}, t)(1 - c(\mathbf{r}, t))\omega_0^2\omega_3^2}{T[\omega(c(\mathbf{r}, t))]^3}\Phi\right), \quad (28)$$

где

$$\Phi = \frac{Q_{00}}{\omega_0^2} + \frac{Q_{33}}{\omega_3^2} - 2\frac{Q_{03}}{\omega_0\omega_3} \equiv$$
$$\equiv \frac{\alpha^2 Q_{11} + \beta^2 Q_{22} + 2\alpha\beta Q_{12}}{(\omega_1\alpha + \omega_2\beta)^2} + \frac{Q_{33}}{\omega_3^2} - 2\frac{\alpha Q_{13} + \beta Q_{23}}{(\omega_1\alpha + \omega_2\beta)\omega_3}. \quad (29)$$

Отметим, что выражение (28) дает правильные предельные значения при $c(\mathbf{r}, t) = 0$ и $c(\mathbf{r}, t) = 1$:

$$D_{\text{eff}}(0) = D_3,$$
$$D_{\text{eff}}(1) = D_0 \equiv D_1 D_2/(\beta D_1 + \alpha D_2), \quad (30)$$

и по структуре подобно выражениям для коэффициента взаимной диффузии в модели Назарова–Гурова [14–17] и в обобщенной решеточной модели обычных бинарных растворов [13].

Величина Ф из (29) представляет собой аналог хорошо известной энергии упорядочения [18] (см., также [19–21]). Если $\Phi < 0$, то при произвольных температурах в процессе перестройки происходит диффузионная гомогенизация раствора (нормальная диффузия), и в пределе больших времен в системе достигается однородное распределение компонентов

$$\lim_{t\to\infty} n_i(\mathbf{r}, t) = \text{const}. \quad (31)$$

Если $\Phi > 0$, то существует критическая температура [13]

$$T_c = \omega_3\Phi\frac{\lambda^2 c_{\text{crit}}(1 - c_{\text{crit}})}{[c_{\text{crit}} + \lambda(1 - c_{\text{crit}})]^3}, \quad (32)$$

где c_{crit} – критическая концентрация компонента С

$$c_{\text{crit}} = \lambda/[1 + (1 - \lambda + \lambda^2)^{1/2}], \quad (33)$$

$$\lambda = \omega_3/\omega_0 \equiv \omega_3/(\omega_1\alpha + \omega_2\beta). \quad (34)$$

При $T < T_c$ существует область распада раствора, в которой $D_{\text{eff}} < 0$. В этой области имеет место восходящая диффузия, приводящая к концентрационной неоднородности в системе.

Отметим, что в силу ограниченного круга рассмотренных здесь вопросов, ряд интересных проблем в описании растворов с зависимыми компонентами остался вне поля зрения. Так, представляется полезным рассмотрение возможных химических реакций (твердофазных превращений) в системах с зависимыми компонентами. Имеется очевидная трудность, связанная с невозможностью применения метода химических потенциалов вследствие несохранения числа частиц компонентов (см., например, [22–24]). Кроме того, в данной работе совершенно не учитывалась возможность "диссоциации" комплекса

$$A_\alpha B_\beta \rightleftharpoons \alpha A + \beta B, \quad (35)$$

имеющей место в случае достаточно сильной химической связи.

Автор признателен С.А. Кукушкину за внимание к работе и поддержку.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы "Фундаментальные исследования высшей школы в области естественных и гуманитарных наук. Университеты России" (грант № 990019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zakharov M.A.* // Russian J. Phys. Chem. 2001. V. 75. Suppl. (In print).
2. *Захаров А.Ю., Терехов С.В.* // ФММ. 1985. Т. 59. № 2. С. 261.
3. *Захаров А.Ю., Терехов С.В.* // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 173.
4. *Захаров М.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 1. С. 54.
5. *Zakharov M.A.* // Russian J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 2. P. S335.
6. *Гуров К.П.* Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. Физические основы. М.: Наука, 1978. 128 с.
7. *Кудрявцев И.К.* Химические нестабильности. М.: Изд-во МГУ, 1987. 254 с.
8. *Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угастэ Ю.Э.* Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973. 358 с.
9. *Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угастэ Ю.Э.* Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981. 351 с.
10. *Бугаев В.Н., Татаренко В.А.* Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов. Киев: Наук. думка, 1989. 184 с.
11. *Устиновщиков Ю.И.* Выделение второй фазы в твердых растворах. М.: Наука, 1988. 172 с.
12. *Гегузин Я.Е.* // УФН. 1986. Т. 149. № 1. С. 149.

13. *Захаров А.Ю., Терехов С.В.* // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 162.
14. *Назаров А.В., Гуров К.П.* // ФММ. 1972. Т. 34. № 5. С. 936.
15. *Назаров А.В.* // Там же. 1973. Т. 35. № 3. С. 645.
16. *Назаров А.В., Гуров К.П.* // Там же. 1974. Т. 38. № 4. С. 689.
17. *Назаров А.В., Гуров К.П.* // Там же. 1978. Т. 45. № 4. С. 885.
18. *Кривоглаз М.А., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
19. *Захаров М.А.* // ФТТ. 1999. Т. 41. № 1. С. 60.
20. *Захаров М.А.* // Там же. 1999. Т. 41. № 9. С. 1609.
21. *Захаров М.А.* // Там же. 2000. Т. 42. № 7. С. 1234.
22. *Елюхин В.А, Карпов С.Ю., Сорокина Л.П.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 5. С. 834.
23. *Елюхин В.А.* // Препринт ФТИ им. А.Ф. Иоффе. 1987. № 1134. 28 с.
24. *Елюхин В.А., Эбаноидзе М.К.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 10. С. 2785.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2196–2201

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ЖЕСТКОСТИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ КОЛЕБАТЕЛЬНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

© 2001 г. С. Г. Гагарин

Институт горючих ископаемых, Москва

Поступила в редакцию 24.08.2000 г.

На примере двухатомных молекул показано изменение их химической жесткости η при колебательном возбуждении, вызванное изменением адиабатических величин потенциала ионизации I и сродства к электрону A. При переходе молекулы с нулевого колебательного уровня на уровень v значения A возрастают, а I – уменьшаются на величину энергии перехода $\Delta E_{0,v}$, и на ту же величину снижается химическая жесткость. Частичная потеря жесткости колебательно возбужденных состояний обусловливает увеличение их реакционной способности, а в случае больцмановского распределения молекул повышение скорости реакций с ростом температуры сопряжено с уменьшением средней химической жесткости системы.

Понятие о химической жесткости атомов и молекул основано на степени сопротивления их электронных оболочек к изменению распределения электронной плотности при внешних воздействиях, что определяет как относительную стабильность частиц, так и их реакционную способность. В теории функционала плотности [1] в качестве меры химической жесткости η принимается половина значения второй производной полной энергии системы по числу электронов. При этом в конечно-разностном приближении [2] величина η определяется при использовании экспериментальных значений основополагающих физико-химических параметров:

$$\eta = (I - A)/2, \qquad (1)$$

где I – потенциал ионизации, A – сродство к электрону (адиабатические величины, эВ). Менее точная оценка химической жесткости [3] находится в рамках простой модели граничных молекулярных орбиталей (МО), когда входящие в (1) значения I и A аппроксимируются энергиями ε соответственно верхней занятой (HOMO) и нижней свободной МО (LUMO):

$$\eta = (\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO})/2. \qquad (2)$$

Соотношение (1) использовалось в [4] для интерпретации относительной скорости реакций электрофильного замещения в рядах родственных соединений – при взаимодействии олефинов с Br_2 и производных бензола с Cl_2. Формула (2) также нашла применение, в частности, для качественного анализа изменений химической жесткости молекул при варьировании их геометрии. Так в [5] следили за поведением η аммиака при изменении длины связи N–H и угла H–N–H, а в [6] изучали влияние на жесткость молекул вращательной изомеризации.

Особый интерес с точки зрения физической химии представляет анализ изменений химической жесткости при возбуждении частиц. На примере атома азота [7], щелочных и щелочноземельных элементов [8] была показана возможность существенного снижения значений η в результате электронного возбуждения. При этом увеличение реакционной способности электронно-возбужденных атомов обусловливалось соответствующим снижением их химической жесткости [8]. В данной работе анализируются особенности изменения величины η при колебательном возбуждении молекул.

Ранее эта проблема в литературе не обсуждалась. Поэтому, учитывая постановочный характер работы, были сформулированы следующие задачи: 1) определение количественной меры изменения жесткости при колебательном возбуждении; 2) установление взаимосвязи между химической и механической жесткостью, характеризующей колебания молекул (с оценкой неизвестных значений η); 3) выявление взаимосвязи между изменением величины η и изменением реакционной способности колебательно возбужденных молекул. Для исследования выбраны двухатомные молекулы как простые объекты с одной стороны, и по причине наиболее полной для них информации о потенциалах ионизации I и сродстве к электрону A, с другой, что позволяет оценивать η для основных состояний молекул по (1).

Качественно направление изменения химической жесткости двухатомных молекул при колебательном возбуждении становится понятным уже в рамках простой модели (2). В этом приближении HOMO и LUMO являются линейными комбинациями валентных атомных орбиталей составляющих частицу AB атомов, и при их сближении

энергия ε_{LUMO} повышается, а ε_{HOMO} снижается, что соответствует уменьшению потенциала ионизации и увеличению сродства к электрону при растяжении связи A–B, а следовательно, и при колебательном возбуждении.

Среднее межъядерное расстояние для колебательного квантового числа v молекулы составит

$$r_v = \langle \psi_v | r | \psi_v \rangle, \quad (3)$$

а средняя энергия граничных орбиталей:

$$\varepsilon_{HOMO,\,v} = \langle \psi_v | \varepsilon_{HOMO}(r) | \psi_v \rangle, \quad (4)$$

$$\varepsilon_{LUMO,\,v} = \langle \psi_v | \varepsilon_{LUMO}(r) | \psi_v \rangle, \quad (5)$$

где ψ_v – волновая функция колебаний, значения которой могут быть получены расчетом радиального уравнения Шредингера с потенциалом Морзе:

$$U(r) = D_e\{\exp[-\beta(r - r_e)] - 1\}^2, \quad (6)$$

где D_e – глубина потенциала относительно нуля для разделенных атомов A и B; β – параметр; r_e – равновесное межъядерное расстояние.

На рис. 1 приведены полученные таким образом зависимости от колебательного квантового числа v энергий 4σ и 5σ граничных МО молекулы NaH ($X^1\Sigma^+$), расчет электронной структуры которой проведен в [9] в расширенном базисе STO с оптимизацией орбитальных экспонент (в хартри-фоковском пределе). При этом параметры межъядерного потенциала NaH приняты по данным [10]: $D_e = 2.16$ эВ; $\beta = 10.5845$ нм$^{-1}$; $r_e = 0.19135$ нм.

Как видно из рис. 1, с увеличением v заметно снижается энергия МО 5σ и повышается энергия МО 4σ, что обусловливается увеличением среднего межъядерного расстояния, значения которого в данном случае описываются выражением:

$$r_v = 0.19376 + 0.0047\,v + 0.0001436\,v^2. \quad (7)$$

По характеру изменения энергий ε_{HOMO} и ε_{LUMO} при повышении степени колебательного возбуждения (см. рис. 1) в соответствии с (2) химическая жесткость молекулы должна снижаться в результате колебательных переходов $0 \longrightarrow v$. Количественная оценка этого снижения при использовании (1) показывает, что изменение химической жесткости в результате колебательного перехода должно совпадать с энергией возбуждения $\Delta E_{0,\,v}$ при переходе с нулевого колебательного уровня на уровень с квантовым числом v.

В самом деле, при использовании спектроскопических данных для молекулы AB и ионов AB^+, AB^- в основных электронных состояниях, адиабатические значения потенциала ионизации I_v и сродства к электрону A_v можно установить по соответствующим термам (в обычном для молекулярной спектроскопии приближении разделения электронных и ядерных степеней свободы). Как видно из рис. 2, где по данным [11] приведена

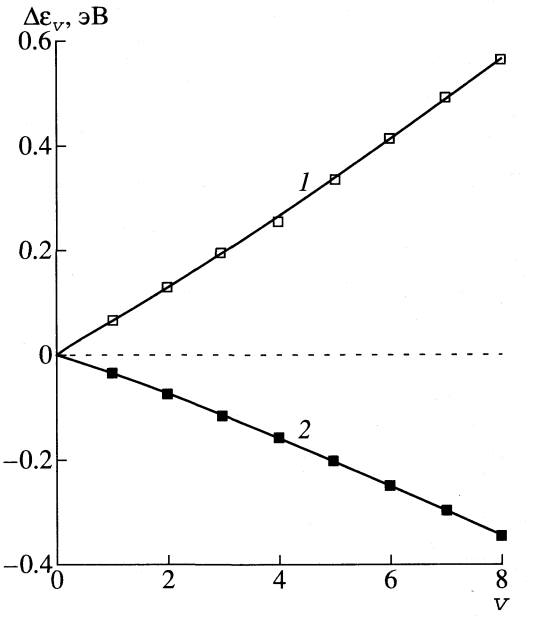


Рис. 1. Изменения энергий Δε (эВ) верхней занятой 4σ (*1*) и нижней свободной 5σ (*2*) молекулы NaH при колебательном возбуждении $0 \longrightarrow v$.

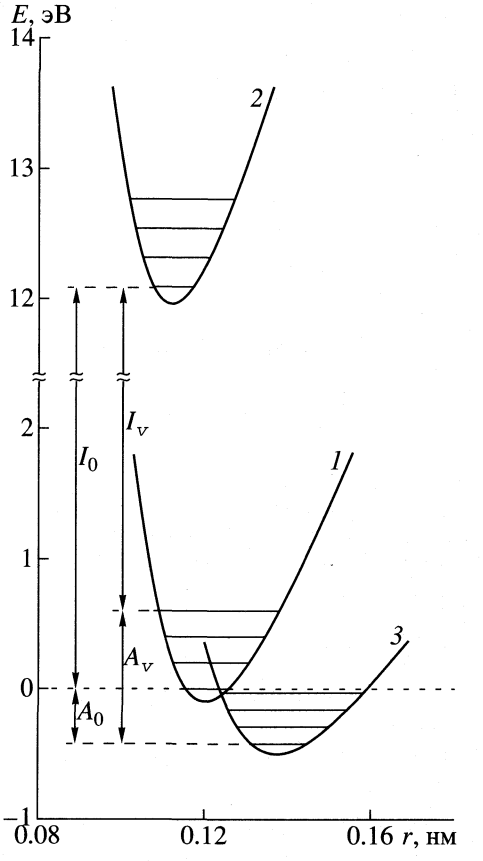


Рис. 2. Схема электронных термов частиц: *1* – $O_2(X^3\Sigma_g^-)$; *2* – $O_2^+(X^2\Pi_{g,i})$; *3* – $O_2^-(X^2\Pi_g)$.

Таблица 1. Энергетические и спектроскопические характеристики двухатомных молекул и радикалов

Частица	I_0, эВ	A_0, эВ	D_0, эВ	ω_e, см$^{-1}$	$\omega_e x_e$, см$^{-1}$	η_0, эВ	η_5/η_0
$H_2(X^1\Sigma_g^+)$	15.43	−3.75	4.4781	4401.21	121.336	9.59	0.763
$C_2(X^1\Sigma_g^+)$	12.15	3.54	6.21	1854.71	13.34	4.30	0.744
$N_2(X^1\Sigma_g^+)$	15.58	−2.3	9.7594	2358.57	14.324	8.94	0.842
$O_2(X^3\Sigma_g^-)$	12.07	0.44	5.1156	1580.19	11.98	5.81	0.839
$S_2(X^3\Sigma_g^-)$	9.36	1.66	4.3693	725.65	2.844	3.85	0.886
$F_2(X^1\Sigma_g^+)$	15.69	3.08	1.602	916.64	11.236	6.30	0.917
$Cl_2(X^1\Sigma_g^+)$	11.50	2.39	2.4794	559.72	2.675	4.55	0.926
$Br_2(X^1\Sigma_g^+)$	10.52	2.55	1.9707	325.32	1.0774	3.98	0.950
$I_2(X^1\Sigma_g^+)$	9.31	2.56	1.5424	214.5	0.6147	3.38	0.961
$CH(X^2\Pi_r)$	10.64	1.24	3.465	2858.5	63.02	4.70	0.673
$CN(X^2\Sigma^+)$	14.17	3.82	7.76	2068.59	13.087	5.18	0.762
$CO(X^1\Sigma^+)$	14.01	−1.8	11.092	2169.81	13.2883	7.90	0.836
$CS(X^1\Sigma^+)$	11.34	0.20	7.355	1285.08	6.46	5.57	0.861
$NH(X^3\Sigma^-)$	13.1	0.38	3.5	3203	78.3	6.36	0.734
$NO(X^2\Pi)$	9.26	0.02	6.497	1904.2	14.075	4.62	0.756
$NS(X^2\Pi)$	9.8	1.3	4.8	1219	7.5	4.25	0.829
$OH(X^2\Pi)$	12.90	1.82	4.392	3737.76	84.881	5.54	0.639
$SH(X^2\Pi)$	10.43	2.32	3.55	2711.6	59.9	4.05	0.640
$SO(X^3\Sigma^-)$	12.1	1.09	3.357	1149	5.63	5.50	0.874
$HF(X^1\Sigma^+)$	16.04	−6.0	5.869	4138.32	89.88	11.02	0.798
$HCl(X^1\Sigma^+)$	12.75	−3.3	4.4336	2990.95	52.8186	8.02	0.793
$HBr(X^1\Sigma^+)$	11.67	−1.6	3.758	2648.975	45.2175	6.63	0.778
$HI(X^1\Sigma^+)$	10.38	0	3.054	2309.01	39.6435	5.19	0.753

Примечание. Для большинства соединений значения потенциалов ионизации I_0, сродства к электрону A_0, энергии диссоциации D_0 и спектроскопических параметров ω_e, $\omega_e x_e$ приняты по [12]; для SO, NH и NS – по [11]. Оценки A_0 для CO, CS, HI, HF и HCl взяты из [13]; для H_2 и N_2 приняты по [14] в соответствии с энергией резонансного захвата электрона; для HBr – интерполяцией по данным A_0 для HF, HCl и HI.

(в масштабе) схема электронных термов $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2^+(X^2\Pi_{g,i})$ и $O_2^-(X^2\Pi_g)$, значения I_v и A_v должны составлять

$$I_v = I_0 - \Delta E_{0,v}; \quad A_v = A_0 + \Delta E_{0,v}, \tag{8}$$

где I_0 и A_0 – соответственно потенциал ионизации и сродство к электрону молекулы на нулевом колебательном уровне (стандартные значения I и A для молекулы).

Сопоставление (8) и (1) показывает, что химическая жесткость двухатомной молекулы в колебательно возбужденном состоянии

$$\eta_v = \eta_0 - \Delta E_{0,v}, \tag{9}$$

что свидетельствует о снижении жесткости при колебательном возбуждении, степень которого определяется энергией возбуждения

$$\Delta E_{0,v} = [\omega_e - \omega_e x_e(v+1)]v, \tag{10}$$

где ω_e – гармоническая частота колебаний, $\omega_e x_e$ – постоянная ангармоничности [10, 11]. Таким образом, химическая жесткость колебательно возбужденной молекулы может быть определена по (9), (10) при известных значениях жесткости основного состояния η_0 и спектроскопических характеристик ω_e, $\omega_e x_e$. В табл. 1 для ряда двухатомных молекул и радикалов приведены необходимые для расчета "нулевой" жесткости по (1) экспериментальные значения потенциала ионизации и сред-

ства к электрону, величины η_0 и спектроскопические параметры. Для определения степени снижения химической жесткости рассматриваемых молекул и радикалов при их колебательном возбуждении, в последнем столбце табл. 1 приведены значения отношений η_5/η_0, указывающих на уменьшение жесткости при переходе с нулевого на пятый колебательный уровень. При этом наибольшая потеря жесткости (>30%) характерна для радикалов: OH ≥ SH > CH, а наименьшая (<10%) – для молекул галогенов: $F_2 > Cl_2 > Br_2 > J_2$.

Ранее [15] на примере моногидридов элементов первого и второго периодов была установлена зависимость между силовой постоянной k_e, работой растяжения связи M–H до классических точек поворота и энергией возбуждения основной полосы $\Delta E_{0,1}$. Отсюда следует, что между химической и механической жесткостью, характеризующей колебания молекул, должна быть также определенная взаимосвязь, характерная для рядов родственных молекул.

Среди указанных в табл. 1 соединений наиболее представительные ряды родственных молекул образуют димеры X_2 и HX, где X – атом галогена. Для этих рядов имеют место корреляции между химической η_0 и механической жесткостью k_e (рис. 3). Механическая жесткость (силовая постоянная, Н/м) определяется формулой [11]

$$k_e = 5.892 \times 10^{-5} \mu_A \omega_e^2, \qquad (11)$$

где μ_A – приведенная масса, а.е.м.; ω_e – гармоническая частота, $см^{-1}$.

Из рис. 3 следует, что силовая постоянная для однотипных молекул должна снижаться при уменьшении их химической жесткости. Эта закономерность подтверждается и другими примерами при сопоставлении η_0 и k_e для родственных пар молекул (табл. 2). Наличие взаимосвязей между химической и механической жесткостью позволяет оценивать по экспериментальным данным о силовых постоянных неизвестные значения химической жесткости молекул. Так, по данным для O_2 и SO можно получить для SeO оценку $\eta_0 = 5.35$ эВ (при $k_e = 656$ Н/м [11]), а по данным для NO и NS – оценку $\eta_0(NSe) = 4.18$ эВ ($k_e = 643$ Н/м [11]). Аналогично с использованием данных для O_2 и S_2 (табл. 2) можно в линейном приближении найти оценку химической жесткости Se_2 (при $k_e = 345$ Н/м по [11]), которая составит $\eta_0 = 3.5$ эВ. При известном из [11] значении $I_0 = 8.88$ эВ получаем далее из (1) оценку сродства диселена к электрону $A_0 = 1.35$ эВ.

Во многих химических реакциях, особенно эндотермических, колебательное возбуждение реактантов сопровождается увеличением удельной скорости реакции (константы скорости, сечения реакции) [16]. Были изучены следующие реакции: $H_2(v) + D \longrightarrow HD + H$, (I), $H_2(v) + Cl \longrightarrow HCl + H$, (II),

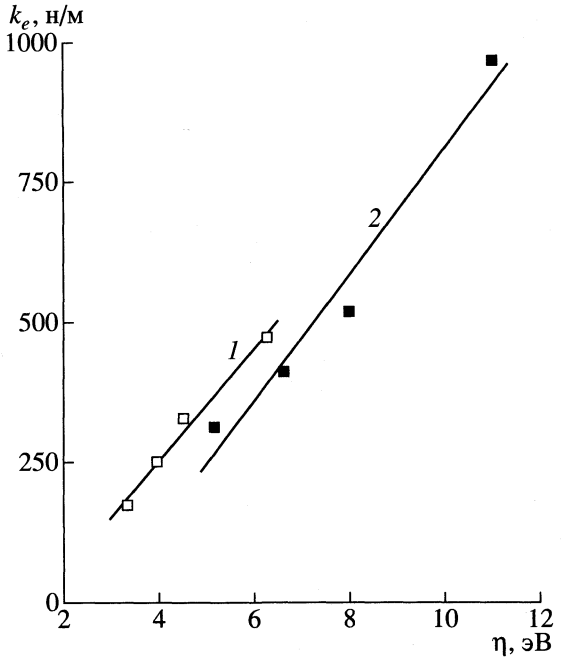


Рис. 3. Корреляция между химической жесткостью η_0 и механической жесткостью k_e молекул: *1* – галогенов X_2 (X = F, Cl, Br, J); *2* – их моногидридов HX.

$H_2(v) + Br \longrightarrow HBr + H$, (III), $N_2(v) + O^+ \longrightarrow NO^+ + N$, (IV), $N_2(v) + O^+ \longrightarrow NO^+ + N$, (V), $OH(v) + O \longrightarrow O_2 + H$, (VI), $OH(v) + HBr \longrightarrow H_2O + Br$, (VII), $OH(v) + CH_4 \longrightarrow H_2O + CH_3$, (VIII), $OH(v) + O_3 \longrightarrow 2O_2 + H$, (IX), $OH(v) + O_3 \longrightarrow HO_2 + O_2$, (X), $HF(v) + H \longrightarrow H_2 + F$, (XI), $HCl(v) + Br \longrightarrow HBr + Cl$, (XII), $HCl(v) + O \longrightarrow OH + Cl$, (XIII), $HCl(v) + K \longrightarrow KCl + H$, (XIV), $NO(v) + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$ (XV). В табл. 3 дано сопоставление экспериментальных данных [17] по увеличению констант скорости ряда реакций с участием колебательно возбужденных двухатомных частиц и снижению их жесткости при таком возбуждении. В последнем столбце табл. 3 приведены также значения параметра γ_{10}, характеризующего изменение жесткости, которое отвечает десятикратному повышению константы скорости [18].

Как видно из табл. 3, наблюдаемый на опыте эффект колебательного возбуждения зависит

Таблица 2. Сопоставление данных по химической η_0 и механической жесткости k_e родственных пар молекул

Молекула	k_e, Н/м	η_0, эВ	Молекула	k_e, Н/м	η_0, эВ
O_2	1177	5.81	S_2	496	3.85
O_2	1177	5.81	SO	830	5.50
OH	780	5.84	SH	423	4.05
CO	1903	7.90	CS	850	5.57
NO	1596	4.62	NS	854	4.25

Таблица 3. Данные по изменению скорости реакций при колебательном возбуждении реактантов

Реакция	v	k_v/k_0 [17]	$\lvert\Delta\eta_{0,v}\rvert$, эВ	γ_{10}, эВ
I	1	1500	0.516	0.162
II	1	40	0.516	0.322
III	1	700	0.516	0.181
IV	2	40	0.574	0.358
V	6–11	350	1.68–2.98	0.66–1.17
VI	1	2–3	0.441	0.92–1.47
VII	1	9	0.441	0.462
VIII	1	4	0.441	0.732
IX	4	500	1.633	0.605
X	9	1000	3.179	1.06
XI	1	5×10^8	0.491	0.056
XII	1	10^{10}	0.358	0.036
XIII	1	300 ± 100	0.358	0.145 ± 0.01
XIV	1	100	0.358	0.179
XV	1	5.7	0.233	0.308

Обозначения. k_v/k_0 – отношение констант скорости (при $t \sim 20$°C) для реакции с участием реактанта на возбужденном и нулевом колебательном уровне соответственно, $\lvert\Delta\eta_{0,v}\rvert$ – изменение химической жесткости реактанта при колебательном возбуждении, γ_{10} – изменение жесткости, отвечающее десятикратному повышению константы скорости.

как от природы исходных частиц, степени их возбуждения, так и от типа партнера реакции. Так в случае H_2 ($v = 1$) при снижении химической жесткости $\Delta\eta_{0,1}$ на 0.516 эВ отношение констант скорости k_v/k_0 составляет 40–1500 в зависимости от типа атакующей частицы (D > Br > Cl). В случае реакций с участием радикала OH ($v = 1$) при одинаковом $\Delta\eta_{0,1} = 0.441$ эВ и варьировании атакующей частицы (O, HBr, CH_4) отношение констант скорости для реакции с участием реактанта на возбужденном и нулевом колебательном уровне изменяется в меньшей степени ($k_v/k_0 = 2$–9). Повышенной чувствительностью к возбуждению колебаний отличаются реакции с участием молекул галогеноводородов: для реакции HF(v) с атомом H и HCl(v) с атомом Br колебательное возбуждение 0 ⟶ 1 приводит к увеличению константы скорости на восемь и десять порядков величины соответственно.

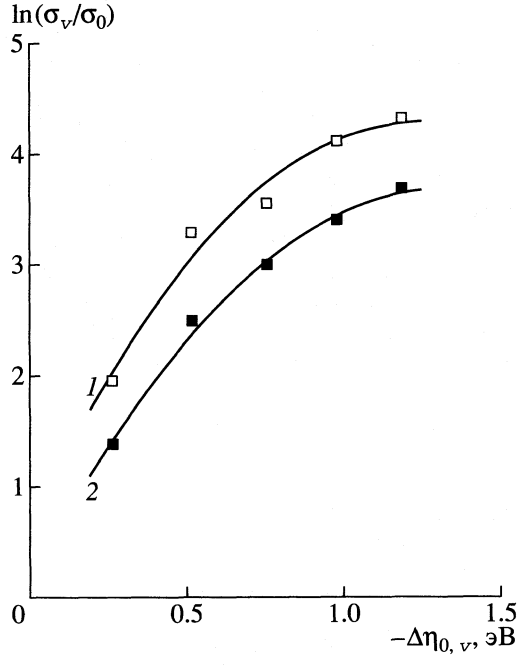


Рис. 4. Корреляция между снижением химической жесткости $-\Delta\eta_{0,v}$ (эВ) при колебательном возбуждении 0 ⟶ v иона H_2^+ и величиной логарифма отношения сечений σ_v/σ_0 реакции (12) при энергии столкновений, эВ: *1* – 1.56; *2* – 2.

Очевидно, что наряду с влиянием изменения химической жесткости, в общем случае фактическое повышение реакционной способности колебательно возбужденных молекул зависит также от структуры поверхности потенциальной энергии, относительной массы реагирующих частиц, динамических и энергетических параметров столкновений. При этом эффект снижения химической жесткости выявляется более отчетливо при постоянстве остальных факторов, т.е. в рамках определенной реакции при фиксации энергетических параметров столкновений, в частности, при изучении реакционного взаимодействия в молекулярных (атомных) пучках. Например, в реакции

$$H_2^+(v) + He \longrightarrow HeH^+ + H \qquad (12)$$

при переходе от $v = 0$ к $v = 1$ и $v = 5$ химическая жесткость иона H_2^+ снижается соответственно на 0.27 и 1.19 эВ, что приводит к увеличению сечения реакции в 7 и 76 раз при энергии столкновений 1.56 эВ и в 4 и 40 раз соответственно при энергии 2 эВ [17]. Взаимосвязь между снижением химической жесткости H_2^+ и повышением его реакционной способности при колебательном возбуждении иллюстрирует рис. 4.

В традиционных кинетических экспериментах повышение скорости реакций достигается при увеличении температуры, когда в соответствии с распределением Больцмана возрастает заселенность колебательно возбужденных уровней молекул. В этом случае систему можно охарактеризовать средним значением химической жесткости

$$\eta(T) = \Sigma_v \eta_v p_v(T), \qquad (13)$$

где $p_v(T)$ – больцмановская заселенность уровня v при абсолютной температуре T:

$$p_v(T) = N^{-1} \exp(-\Delta E_{0,v}/kT). \qquad (14)$$

Здесь k – постоянная Больцмана ($k = 8.61 \times 10^{-5}$ эВ/K); N – нормировочный множитель:

$$N = \Sigma_v \exp(-\Delta E_{0,v}/kT), \qquad (15)$$

Таблица 4. Изменение средней химической жесткости молекул при повышении температуры $\eta(300)-\eta(T)$, мэВ для молекул

T, K	C_2	N_2	O_2	F_2
300	0	0	0	0
400	0.3	0.1	0.6	3.1
600	2.8	1.1	4.6	13.3
800	8.8	4.4	12.4	26.7
1000	17.6	10.5	23.0	41.8
1200	28.6	18.9	35.5	58.0
1400	41.1	29.1	49.3	74.8
1600	54.8	40.7	63.9	92.2
1800	69.2	53.4	79.2	109.9
2000	84.2	67.0	95.0	127.8

где сумма берется до некоторого значения v, при котором заселенность $p_v(T)$ практически ничтожна (при $T \sim 2000$ K предельное $v \sim 10$).

В табл. 4 для ряда гомоядерных молекул A_2 (A – элемент второго периода) приведены температурные зависимости средней химической жесткости относительно значений $\eta(T)$ при $T = 300$ K. Наибольшее снижение средней жесткости при повышении температуры характерно для молекулы F_2, наименьшее – для N_2, что согласуется с представлениями о повышенной инертности молекулярного азота и о более высокой реакционной способности фтора в ряду соединений A_2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Parr R.G., Yang W.* Density Functional Theory of Atoms and Molecules. N.Y.: Oxford Univ. Press, 1989.
2. *Parr R.G., Zhou Z.* // Acc. Chem. Res. 1993. V. 26. № 5. P. 256.
3. *Zhou Z., Parr R.G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 20. P. 5720.
4. *Pearson R.G.* // J. Org. Chem. 1989. V. 54. № 6. P. 1423.
5. *Pearson R.G., Palke W.E.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 8. P. 3283.
6. *Cardenas-Jiron G.I., Toro-Lable A.* // Ibid. 1995. V. 99. № 34. P. 1273.
7. *Гагарин С.Г.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1907.
8. *Гагарин С.Г.* // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 675.
9. *Cade P.E., Huo W.M.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 2. P. 649.
10. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 448 с.
11. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
12. *Huber K.P., Herzberg G.* Molecular spectra and molecular structure. V. IV. Constants of diatomic molecules. N.Y. e.a.: Van Nostrand Reinhold Co., 1979. 716 p.
13. *Pearson R.G.* // Inorg. Chem. 1989. V. 54. № 6. P. 1423.
14. *Schulz G.J.* // Rev. Modern Phys. 1973. V. 45. № 3. P. 423.
15. *Гагарин С.Г., Тетерин Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 12. С. 3015.
16. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1975. 559 с.
17. *Bauer S.H.* // Chem. Rev. 1878. V. 78. № 2. P. 147.
18. *Гагарин С.Г.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 10. С. 1896.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2202–2205

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.12

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ВОДЫ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ С ПОМОЩЬЮ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2001 г. О. В. Пелипец*, М. И. Воронова*, А. Н. Прусов*, А. Г. Захаров*, Г. В. Гиричев**

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

*** Ивановский государственный химико-технологический университет*

Поступила в редакцию 19.01.2001 г.

Эффузионным методом Кнудсена исследовано равновесие в системе целлюлоза–вода. Разработана методика определения массы испарившейся воды и влажности целлюлозы по масс-спектрометральным данным. Из температурных зависимостей давления паров, полученных при влажности от 20 до 0.39%, определены энтальпии и энтропии десорбции для различной влажности.

Поглощение паров воды – одно из наиболее характерных свойств многих природных и синтетических полимеров, применяемых в различных отраслях промышленности. Поэтому вопрос о механизме сорбции и физическом состоянии сорбированной воды имеет научное и практическое значение.

В настоящей работе исследовали систему целлюлоза–вода эффузионным методом Кнудсена на масс-спектрометре МИ-1201. Данный метод позволяет получить сведения о давлении и составе равновесной газовой фазы, причем в отличие от весовых сорбционных методов наибольшая точность измерений может быть достигнута при малых давлениях (от 10^{-4} до 10 Па), для которых соблюдается молекулярный режим эффузии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали порошковую целлюлозу со степенью полимеризации 700 и степенью кристалличности 58%, фракция 63–100 мкм. Предварительно взвешенный препарат помещали в эффузионную ячейку, показанную на рис. 1, в стеклянном контейнере. Конструкция ячейки предусматривала наличие устройства, позволяющего закрывать эффузионное отверстие на период выхода на заданный режим измерений. При этом использовали эффузионную ячейку, выполненную из нержавеющей стали, с диаметром эффузионного отверстия 0.048 мм и внутренним объемом 3.5 $см^3$. При внутреннем диаметре стеклянного контейнера 8 мм отношение площади открытого препарата к площади эффузионного отверстия составило 3×10^4. Исходная масса загружаемого в ячейку образца составляла ~100 мг.

Определение потока через эффузионное отверстие производили с помощью магнитного масс-спектрометра МИ-1201, переоборудованного для проведения эффузионных экспериментов [1]. Ускоряющее напряжение – 5.0 кВ. Для уменьшения влияния фона на измерения ячейку с нагревателем помещали в азотную ловушку, находящуюся в объеме, имеющем автономную систему откачки, для этой же цели перед экспериментами производили 30-минутный прогрев аналитической части масс-спектрометра. Наличие заслонки, перекрывающей молекулярный пучок, позволяло определять долю фона и полезного сигнала. Доля фона составляла от 5% измеряемого тока (при большой влажности) и до 80% (при влажности менее 1%). В последнем случае эффузия паров воды из ячейки незначительна и не влияет на

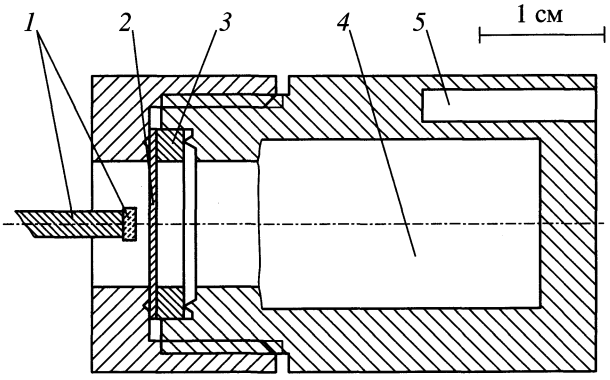


Рис. 1. Конструкция эффузионной ячейки для исследования сорбционного равновесия: *1* – элементы системы герметизации эффузионного отверстия, *2* – диафрагма с эффузионным отверстием, *3* – вакуумное уплотнение диафрагмы, *4* – внутренняя камера ячейки, в которой размещается препарат, *5* – отверстие для размещения термопары в стенке ячейки.

величину фона, что позволяет легко его учитывать. Для поддержания нужной температуры использовали две вольфрам-рениевые термопары ВР 5/20, одну из которых размещали в области нагревателя, а другую – непосредственно в стенке ячейки (ее же использовали для измерения температуры эксперимента с погрешностью ±3 K).

Зависимости ионного тока от температуры и влажности. При измерении потока паров воды через эффузионное отверстие его открывали на 0.5–1.5 мин. Потеря массы образца за это время составляла в зависимости от его влажности от 0.1 до 0.001 мг. Интенсивность ионного тока H_2O^+ за время измерения изменялась не более, чем на 0.7%. На основании приведенных величин можно заключить, что все измерения выполнены при заданной влажности образца. Затем изменяли температуру ячейки и производили измерения при другой температуре. Для обеспечения равновесия при заданной влажности образца испаряли фиксированное количество воды с последующей выдержкой ячейки в закрытом состоянии до 20 ч.

Была получена серия температурных зависимостей давления паров воды над образцом с влажностью от 0.38 до 20% в интервале 5–30°C. Как правило, каждая зависимость включала точки, полученные как при повышении, так и при понижении температуры. Следует отметить, что при обработке принимали во внимание лишь экспериментальные точки, полученные после стабилизации давления в ячейке, которая наступала значительно позже стабилизации температуры ячейки. Поэтому записи масс-спектра предшествовала выдержка ячейки при постоянной температуре на протяжении 90–120 мин. Зависимости, полученные при различной влажности образца, представлены на рис. 2.

Определение давления и влажности. Для определения давления в ячейке по ионным токам I использовали уравнение

$$p = kIT, \qquad (1)$$

где T – температура, а k – константа чувствительности масс-спектрометра по исследуемому веществу. Константу чувствительности определяли по методу полного испарения с применением уравнения Герца–Кнудсена [2, 3], которое связывает давление P в ячейке с массой препарата dm, покинувшей ячейку через эффузионное отверстие:

$$p = \frac{dm}{S_{эф}d\tau}\left(\frac{2\pi RT}{M}\right)^{1/2}, \qquad (2)$$

где $S_{эф}$ – эффективная площадь эффузионного отверстия, R – универсальная газовая постоянная, M – молекулярная масса, $d\tau$ – время испарения. Из уравнений (1) и (2) после интегрирования по $d\tau$

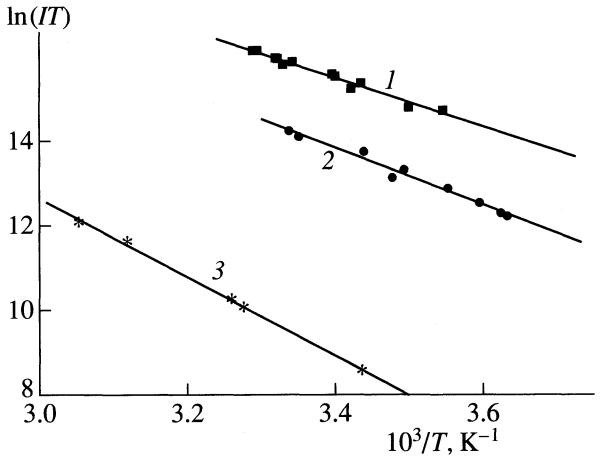


Рис. 2. Экспериментальные результаты измерения зависимости ионного тока I (ион H_2O^+) от температуры при различной влажности: *1* – 12.3, *2* – 5.6, *3* – 0.92%.

можно получить формулу для расчета константы чувствительности

$$k = \frac{\Delta m(2\pi R/M)^{1/2}}{S_{эф}}\left(\int_0^{\tau} IT^{1/2}d\tau\right)^{-1}. \qquad (3)$$

Аналогичное выражение для определения давления предложено в работе [4]. В эксперименте регистрировали время открытого состояния ячейки, в течение которого происходила эффузия, необходимое для вычисления интеграла в уравнении (3).

На рис. 3 показаны результаты эксперимента, представленные в координатах $IT^{1/2} = f(\tau)$. Приведенная зависимость позволяет рассчитать влажность препарата в каждой точке по формуле, вытекающей из уравнения (3)

$$a_i = \left(\int_0^{\tau} IT^{1/2}d\tau - \int_0^{\tau} IT^{1/2}d\tau\right)\frac{k_m}{m_ц^0}, \qquad (4)$$

где τ – полное время испарения, а τ_i – время, соответствующее моменту, для которого определяется влажность a_i; $k_m = kS_{эф}/(2\pi R/M)^{1/2}$, $m_ц^0$ – масса сухой целлюлозы. Результаты расчета a_i также приведены на рис. 3.

Константу k_m рассчитывали по уравнению

$$k_m = m^0_{H_2O}/\int_0^{\tau} IT^{1/2}d\tau \qquad (5)$$

на основании результатов взвешивания исходного влажного образца и осушенного непосредственно в эффузионной ячейке при 100°C до уменьшения давления паров воды в ней до 0.2 Па. Обработку экспериментальных данных проводили

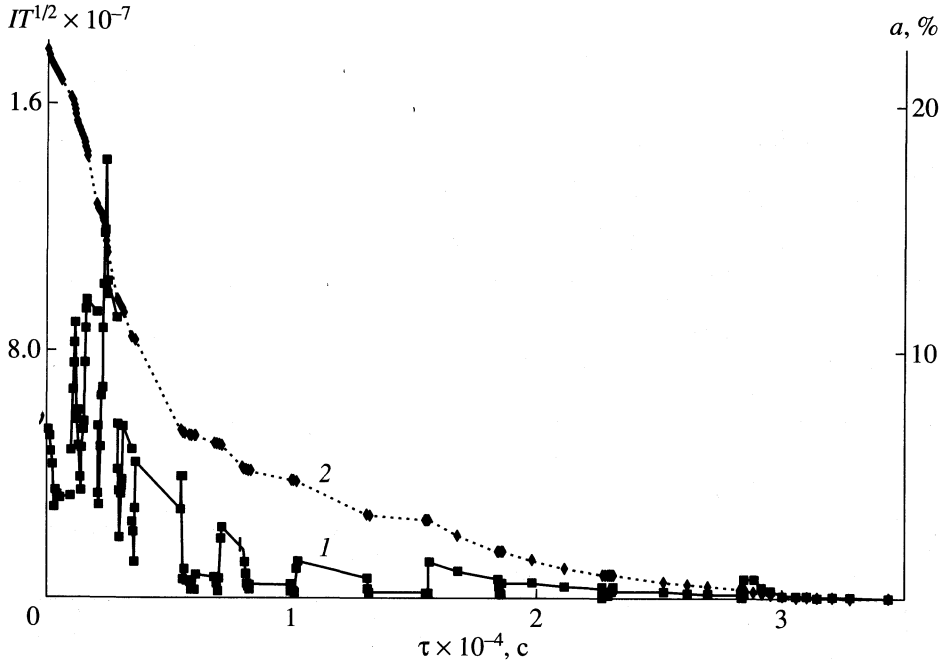


Рис. 3. Экспериментальные кинетические зависимости $IT^{1/2}$ (*1*) и влажности *a* (*2*).

методами численного интегрирования (метод прямоугольников) по стандартной программе.

Учет немолекулярного режима эффузии. Диапазон давлений, измеряемых в ячейке во время проведенных экспериментов, находился в пределах 0.6–4000 Па. Следовательно, молекулярный режим эффузии соблюдался только при низкой влажности, когда давление не превышало 6 Па. В этом случае длина свободного пробега молекул воды в паре значительно превышала диаметр эффузионного отверстия и составляла 0.2 мм. При большем давлении необходимо вносить поправку, учитывающую переходный режим эффузии.

В работе [5] эффузионным методом исследовали испарение солей щелочных металлов при различных режимах эффузии – от молекулярного до газодинамического. Давление паров определяли по потере массы. Для рассмотренных соединений отмечается завышение давления, найденного по потере массы при газодинамическом режиме эффузии по сравнению с молекулярным режимом. Причем корректирующую поправку, среднее значение которой составило 1.5, авторы работы [5] считают характерной и для других соединений.

В нашем эксперименте давление измеряли по потоку паров из эффузионной ячейки, попадающему в ионизационную камеру. При молекулярном режиме эффузии и достаточно тонких стенках эффузионного отверстия распределение потока по направлению подчиняется закону косинуса [2]. При большом давлении будет наблюдаться столкновение молекул в потоке, покинувшем эффузионную ячейку, что приведет к нарушению закона косинусоидального распределения. Поэтому расчет давления по регистрируемым ионным токам с помощью уравнения (1) будет приводить к заниженному значению по сравнению с давлением в ячейке.

В силу отсутствия надежной модели расчета давления, учитывающей как угловое распределение эффундировавших молекул, так и столкновения в молекулярном пучке, поправку на специфику режима эффузии определяли эмпирически. Методика основана на том, что давление паров воды над различными сортами целлюлозы при влажности 25% практически одинаково и составляет 0.86 ± 0.04 от давления насыщенных паров воды p_s [6]. Поправку на специфику режима эффузии определяли, сравнивая давление, рассчитанное по уравнению (1), с этой величиной. При снижении давления эта поправка уменьшается по зависимости, близкой к экспоненциальной, и уравнение для расчета давления насыщенного пара может быть записано как

$$p_s = p[1.6 - 0.6\exp(-p/565)]. \quad (6)$$

После учета данной поправки полученные температурные зависимости аппроксимировали уравнением Клапейрона–Клаузиуса вида:

$$\ln(p) = -a/t + b, \quad (7)$$

где $a = \Delta H_T^\circ/R$, а $b = \Delta S_T^\circ/R$. Полученные данные позволяют найти по второму закону термодина-

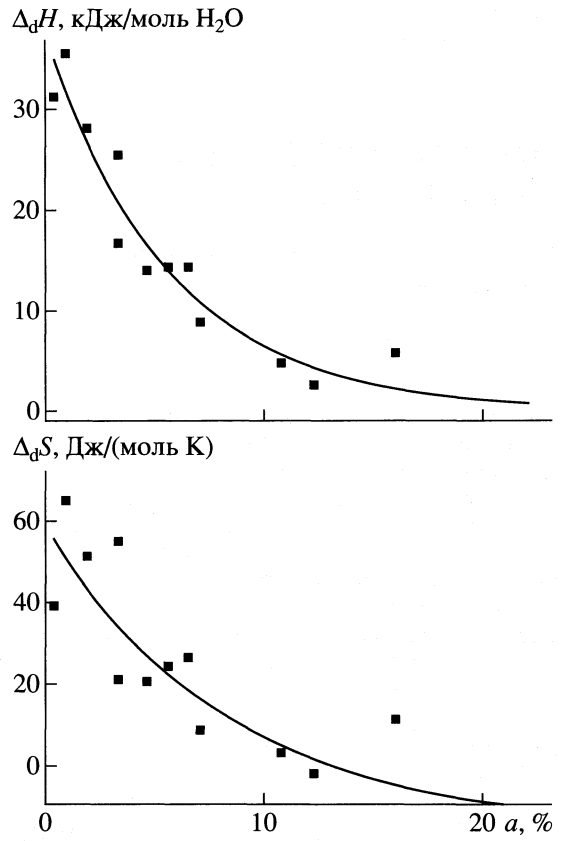


Рис. 4. Зависимости энтальпии и энтропии десорбции от влажности (*a*, %) образца.

мики энтальпию и энтропию суммарного процесса десорбции и испарения воды. Последняя составляющая является справочной величиной [7], и ее учет позволяет определить термодинамические характеристики процесса десорбции воды из целлюлозного материала.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Следует отметить, что поправка на специфику режима эффузии не оказывает существенного влияния на определяемые величины энтальпии и энтропии сорбции. При влажности 20% учет этой специфики приводит к увеличению на 5 кДж/моль величины энтальпии сорбции, найденной из эксперимента, по сравнению с полученной без применения уравнения (6). При низкой влажности, когда давление паров воды мало, эта поправка становится меньшей погрешности эксперимента.

Зависимости дифференциальной энтальпии и энтропии процесса десорбции воды с целлюлозного материала от его влажности представлены на рис. 4. Видно, что величина дифференциальной теплоты десорбции сначала резко уменьшается с ростом содержания воды в исследуемом образце (от 35 кДж/моль для сухой целлюлозы до 5 кДж/моль при влажности 10%). Затем наблюдается плавное уменьшение теплоты практически до нуля. Рассчитанные величины термодинамических характеристик десорбции воды с целлюлозного материала согласуются с полученными из изотерм адсорбции [6].

Значения энтальпии и энтропии десорбции воды на сухой целлюлозе при 18°C, полученные экстраполяцией к нулевой влажности, составили $\Delta_д H$ = = 37 ± 12 кДж/моль и $\Delta_д S$ = 59 ± 19 Дж / (моль K).

Отметим, что разработанная интегральная методика измерения влажности с использованием уравнения (5) позволяет определять влажность без извлечения образца и его взвешивания, причем погрешность измерения влажности постоянна во всем диапазоне измерений и определяется точностью измерения ионных токов масс-спектрометром. Контроль стабильности чувствительности прибора, проводимый в течение 1 года, показал что ее колебания не выходят за пределы 10%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пелипец О.В.* Исследование термодинамики испарения $ErCl_3$, $EuBr_2$ и $EuCl_2$ и структуры молекулярных форм по данным высокотемпературной масспктрометрии и газовой электронографии: Автореф. дис. … канд. тех. наук. Иваново: ИХР РАН, 2000. 16 с.
2. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральное термодинамическое исследование. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
3. *Knudsen M.* // Ann. Phys. 1909. V. 29. P. 179.
4. *Smyannikov P.P., Basova T.V., Grankin V.M., Igumenov I.K.* // J. Porphyrins and Phthalocyanines. 2000. № 4. P. 271.
5. *Ewing G., Sterm K.H.* // J. Phys. Chem. 1975. V. 78. P. 1998.
6. *Гребенников С.Ф., Кынин А.Т., Негодяева Г.С. и др.* // Хим. волокна. 1988. № 9. С. 48.
7. Физические величины. Справочное изд. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2206–2211

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.764

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО ШУНГИТОМ

© 2001 г. Ю. А. Горбаткина, В. Г. Иванова-Мумжиева, А. Б. Соловьева, Н. Ф. Кедрина, В. А. Тимофеева

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

Поступила в редакцию 06.02.2001 г.

Методом выдергивания (pull–out) исследована адгезионная прочность τ модельных соединений дисперсно-наполненный полипропилен–стальная проволока диаметром 150 мкм. Для наполнения использовано несколько видов измельченного шунгита, отличающихся количеством содержащегося в них углерода и распределением частиц по размерам. Показано, что зависимость τ от c (c – концентрация введенного в полипропилен шунгита) во всех случаях описывается кривой с максимумом, положение максимума и его величина зависят от типа шунгита. Установлено, что значение τ может на 20–60% превышать значение τ в соединениях чистого (ненаполненного) полипропилена. Обсуждены возможные механизмы влияния наполнения на адгезионную прочность. На основании анализа полученных в работе и ранее результатов сделан вывод, что введение в полимер мелкодисперсного наполнителя можно рассматривать как один из способов регулирования прочности границы раздела.

Развитие различных отраслей техники стимулирует создание композиционных полимерных материалов с требуемыми свойствами. Новые возможности для направленного регулирования свойств композитов на основе термопластичных полимеров открывает использование нетрадиционных мелкодисперсных наполнителей (кварцевая мука, диабазовая мука, измельченные отходы горнорудного производства и т.п.) В работах [1–4] показано, что в качестве одного из таких наполнителей может использоваться природный минерал шунгит. (В России промышленные месторождения шунгита имеются в районе Онежского озера в Карелии, причем разведанные запасы шунгитовых пород оцениваются в сотни миллионов тонн [5–9]). Шунгит входит в состав углеродсодержащих горных пород неглубокого залегания и представляет собой минерал сложного состава, основные компоненты которого – некристаллический углерод с метастабильной структурой, алюмосиликаты и кварц. Содержание углерода в шунгитах разных типов колеблется от 2.5 до 90–98%, причем минеральная и углеродная части шунгита химически не связаны друг с другом [7–9]. Кроме того, в состав шунгита входят оксиды металлов (до 5–10%) [5–7].

Шунгитовый наполнитель (ШН) для полимерных композиционных материалов получают измельчением исходной породы в шаровых или вибрационных устройствах. Конечный сепарированный наполнитель представляет собой порошок со средними размерами частиц 2–10 мкм. Следует отметить, что химический состав самой мелкой фракции (1–3 мкм), получаемой при измельчении шунгита, не отличается от состава исходной монолитной породы. Степень наполнения шунгитом полимеров может доходить до 400 мас. %, что достигается равномерным распределением механоактивированного шунгита в расплаве полимера.

Введение мелкодисперсного наполнителя в полимер может изменять его структурную организацию и весь комплекс физико-механических характеристик, в том числе и его адгезионные свойства. В данной работе исследовано, как влияет введение шунгита в полипропилен на адгезионные свойства полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для оценки адгезии наполненного шунгитом полипропилена (ПП) методом выдергивания (pull-out) исследовали прочность границы раздела в его соединениях с высокопрочной стальной проволокой диаметром 150 мкм [10, 11]. Использовали изотактический ПП с показателем текучести расплава ПТР = 2.2 г/10 мин. Значения ПТР измеряли в стандартных условиях: при 190°C и нагрузке 2.1 кг. Для наполнения использовали три типа ШН[1], полученных при измельчении основных шунгитовых пород: ШН-1, ШН-3 и ШН-5 с содержанием углерода 98–99 и 28–32, 2.5–3.5 мас. % соответственно, а также минеральную основу (МО), выделенную путем сжигания углеродной части ШН-1. Некоторые физико-механические характеристики наполнителей приведены в таблице.

[1] Шунгитовые наполнители были любезно предоставлены Н.Н. Рожковой (Карельский научный центр РАН, лаборатория шунгитов.)

Смешение полипропилена с шунгитовыми наполнителями и их минеральной основой проводили в лабораторном двухроторном смесителе (типа "Брабендер") в присутствии стабилизатора термоокислительной деструкции при 190°С в течение 10 мин при скорости вращения 60 об/мин. Концентрацию (c) наполнителя в полимере изменяли от 1 до 75 мас. % или от 1 до 60 об. %. Из полученных в результате смешения образцов наполненного полипропилена на лабораторном обогреваемом прессе получали пленки. Пленки прессовали между металлическими пластинами, покрытыми полиимидной пленкой, при 190°С и 10 МПа в течение 3 мин с последующим охлаждением под давлением со скоростью 50 К/мин.

Для получения адгезионных соединений кусочки мелко нарезанных пленок засыпали в чашечку из алюминиевой фольги, в середине которой был вставлен отрезок стальной проволоки (см. рис. 1). Соединения формировали в термошкафах без применения давления в изотермическом режиме при 210°С в течение 1 ч 15 мин. Специальные опыты показали, что в этих условиях в чашечках образуется однородный хорошо растекающийся расплав, смачивающий стальное волокно. После охлаждения соединений волокно оказывается вклеенным в слой полимера. Используемый режим формирования соединений обеспечивал получение стабильных, хорошо воспроизводимых результатов.

Мерой адгезии служила сдвиговая адгезионная прочность, определяемая при выдергивании стального волокна из слоя полимера. Разрушающую нагрузку F, при которой волокно выдергивается из слоя полимера, определяли на адгезиометре, сконструированном и изготовленном в ИХФ РАН [10]. Все измерения проводили при комнатной температуре и постоянной скорости нагружения $\dot{F}$ = 1 Н/с. Сдвиговую адгезионную прочность каждого (i-го) испытанного образца рассчитывали по формуле:

$$\tau_i = F_i/s_i,$$

где $s_i = \pi d_i l_i$ – площадь адгезионного соединения (площадь соприкосновения смолы и волокна), d_i – диаметр волокна, l_i – длина адгезионного соединения (длина участка волокна, погруженного в полимер). В каждом опыте испытывали несколько десятков образцов, для которых площади адгезионных соединений s изменялись от 0.3 до 0.9–1.1 мм^2. Диаметр используемой нами проволоки с достаточной точностью можно полагать постоянным: разброс значений d не превышает 1%. Поэтому наблюдаемый в опытах разброс значений s (см. рис. 2) связан с изменением длины l соединений, так как при формировании соединений в алюминиевые чашечки засыпали разное количество полимера.

Состав (мас. %) и некоторые физико-химические свойства ШН [16]

Показатели	ШН-1	ШН-3	ШН-5
C	98–99	28–32	2.1–4.4
SiO_2	–	57–66.2	92.8–95.9
Al_2O_3	–	3.2–4.45	0.11–0.79
TiO_2	–	0.16–0.3	0.02
Fe_2O_3 + FeO	–	1.0–2.3	0.1–0.9
MgO	–	0.4–0.8	0.37
CaO	–	0.07–0.3	–
K_2O	–	0.8–1.6	0.18
Na_2O	–	0.11–0.3	0.1
MnO		0.01–0.02	0.013
NiO	1.0	–	–
CoO	0.022	–	–
Cr_2O_3	0.068	–	–
V_2O_5	1.0	–	–
CuO	0.032	–	–
S	0.4–0.8	0.2–0.7	0.2–0.5
H_2O	0.4–1.0	0.2–0.5	0.1–0.3
d, мкм	4–40	2–8	1–20
pH водной суспензии	5.6–6.5	4.69–5.20	6.0–6.7
$s_{уд}$, м^2/г	14–30	30–50	30–40

Обозначения: d – диаметр частиц, $s_{уд}$ – удельная поверхность, pH – значение pH водной суспензии.

При обработке результатов измерений весь интервал площадей делили на субинтервалы Δs, каждый с площадью 0.1 мм^2 (см. рис. 2). (Заметим, что интервал Δs = 0.1 мм^2 обычно мы использовали и раньше при обработке экспериментальных данных, получаемых при исследовании адгезии

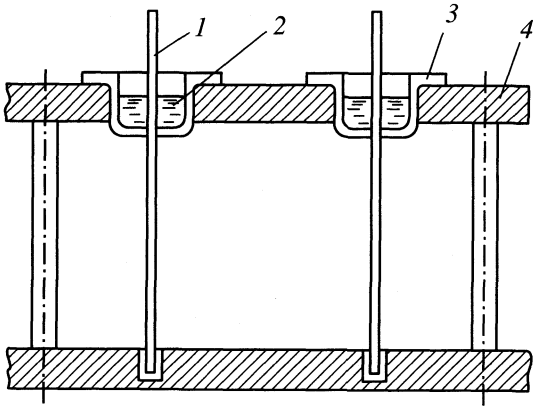


Рис. 1. Схема приспособления для определения адгезии к волокнам с диаметром $d \geq 100$ мкм; *1* – волокно, *2* – полимер, *3* – алюминиевая чашечка, *4* – поддерживающая пластина.

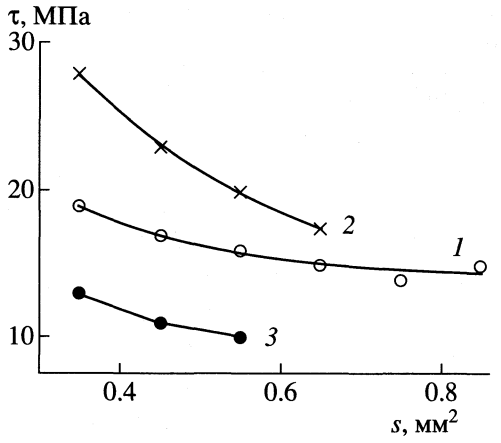


Рис. 2. Зависимости адгезионной прочности τ от площади соединения s для систем ПП – стальная проволока диаметром d = 150 мкм, *1* – ПП, *2* и *3* – ПП, наполненный 2.5 и 42.5 мас. %. ШН-5 соответственно.

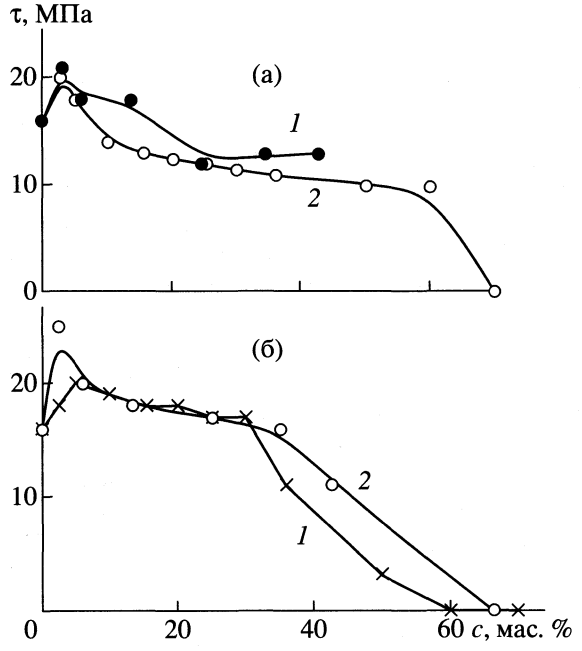


Рис. 3. Зависимости адгезионной прочности τ соединений наполненный ПП – стальная проволока от концентрации шунгитового наполнителя ШН в полимере; площадь соединений s = 0.45 мм^2 *1*а – минеральная основа ШН-1, *2*а – ШН-1; *1*б – ШН-3, *2*б – ШН-5.

полимеров к волокнам диаметром 100–200 мкм [10–12]). Для каждого субинтервала с площадью от s_m до $s_m + \Delta s$ рассчитывали среднее значение разрушающей нагрузки $\bar{F}_m$ и адгезионной прочности $\bar{\tau}_m$:

$$\bar{F}_m = \frac{1}{N_m}\sum_{i=1}^{N_m} F_i, \quad \bar{\tau}_m = \frac{1}{N_m}\sum_{i=1}^{N_m} \tau_i.$$

Здесь N_m – число соединений, площади которых попадают в рассматриваемый субинтервал. Полученные значения $\bar{F}_m$ и $\bar{\tau}_m$ относили к середине соответствующего субинтервала $\{s_m, s_m + \Delta s]$ и использовали для выяснения зависимости разрушающей нагрузки и адгезионной прочности (прочности межфазной границы) от размеров соединений (рис. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приведены типичные зависимости τ от s, полученные при исследовании адгезии ненаполненного и наполненного полипропилена. Видно, что при любых концентрациях наполнителя увеличение размеров соединения ведет к монотонному уменьшению адгезионной прочности (разрывная нагрузка при этом монотонно растет). Относительные изменения величин F и τ (в исследованном интервале площадей) невелики и не превышают 25–35%. Как известно [10, 11, 13, 14], в характере зависимости τ от s (в масштабном эффекте адгезионной прочности) проявляется степень равномерности распределения напряжений на границе раздела волокно – матрица. Слабая зависимость адгезионной прочности от размеров соединений свидетельствует о том, что поле сдвиговых (касательных) напряжений на межфазной границе волокно – полимер достаточно однородно, а температурные остаточные напряжения, существующие на границе раздела до приложения внешней нагрузки и связанные с разными механическими и тепловыми характеристиками компонентов пары, невелики. Этот факт не вызывает удивления, так как при комнатной температуре (температуре испытания) как сам полипропилен, так и все его композиции с шунгитовым наполнителем находятся значительно выше температуры стеклования (–10...–20°C).

Кривые рис. 2 характеризуют поведение ПП, наполненного ШН-5, содержащим минимальное количество углерода. Зависимости τ от s, полученные для ПП, наполненного шунгитами с другим количеством углерода, имеют аналогичный вид (здесь не приведены). Таким образом, тип шунгитового наполнителя на характер масштабной зависимости адгезионной прочности не влияет: для всех систем наблюдается слабая зависимость разрушающей нагрузки и прочности границы раздела от размеров соединений.

Характер изменения адгезионной прочности с увеличением концентрации наполнителя ясен из рис. 3. Видно, что при введении в ПП шунгитового наполнителя зависимость τ от c проходит через максимум. При использовании в качестве наполнителя ШН-5 (а также ШН-1 и минеральной основы) максимум наблюдается при небольших (2.5–5 мас. %) количествах наполнителя. При от-

носительно большом количестве наполнителя (60–70 мас. %) значение адгезионной прочности падает практически до нуля.

При введении в полипропилен шунгитового наполнителя ШН-3 (рис. 3б) характер кривой $\tau(c)$ изменяется. При введении малого количества наполнителя (2–5 мас. %) значения τ возрастают. Однако в отличие от прочности границы раздела соединений полипропилена, наполненного ШН-1 и ШН-5, эти повышенные значения сохраняются в достаточно широком интервале концентраций (до ≅30 мас. %), после чего межфазная прочность резко уменьшается. При $c > 60$ мас. % соединений со стальной проволокой практически не образуется: $\tau < 1$–2 МПа. Оказалось также, что удаление из состава шунгитового наполнителя углерода на характер концентрационной зависимости адгезионной прочности практически не влияет (рис. 3а). Таким образом, количество углерода в ШН прочности сцепления наполненного полипропилена со стальным волокном не меняет. Из рис. 3 также следует, что адгезионная способность полипропилена с шунгитовым наполнителем даже при 20–30 мас. % наполнителя в ряде случаев не уступает адгезионной способности ненаполненного полипропилена.

Зависимости τ от c, приведенные на рис. 3, достаточно типичны. Подобные кривые наблюдались нами ранее [15] при исследовании адгезионной способности полиэтилена высокой плотности, наполненного измельченными отходами горнорудного производства. Более того, случаи, когда зависимость адгезионной прочности от концентрации наполнителя описывается кривой с экстремумом, наблюдаются не только для наполненных термопластов, но и для наполненных реактопластов. Так, при изучении адгезии термореактивных (полиэфирных) связующих, наполненных кварцевой мукой, оказалось, что прочность сцепления наполненных композиций со стальной проволокой в ряде случаев также меняется при увеличении концентрации минерального наполнителя по кривой с с максимумом (рис. 4).

Для понимания результатов, полученных в данной работе, следует ответить, по крайней мере, на два вопроса: 1) с чем связано возникновение максимума для исследованных систем, 2) почему для одних систем (ПП + ШН-1, ПП + ШН-5 и ПП + МО) повышение значений прочности границы раздела наблюдается в весьма узкой области концентраций, для других (ПП + ШН-3) – повышенные значения τ сохраняются в весьма широкой области, вплоть до 30 мас. % наполнения. При ответе на эти вопросы необходимо иметь в виду следующее.

1. В аморфно-кристаллических полимерах введение дисперсного наполнителя может изменять их морфологию (степень кристалличности).

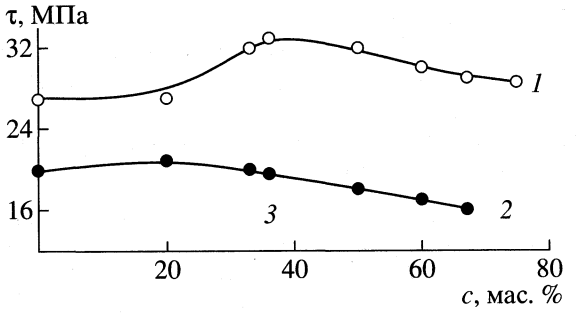


Рис. 4. Зависимости адгезионной прочности τ наполненных кварцевой мукой полиэфирных смол от концентрации наполнителя; соединения со стальной проволокой диаметром 150 мкм; *1* – смола ПН-1 (Россия), *2* – смола Винилалкид В-550П (Болгария), $s = 0.85$ мм^2.

Такое изменение может стать источником изменения адгезионной прочности. Исследование ПП с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [2] показало, что введение шунгита не изменяет температуру плавления T_m полимера (она во всех случаях остается равной 160°C), но влияет на его степень кристалличности χ. В присутствии шунгитового наполнителя степень кристалличности ПП возрастает. Рост значений χ при 70 мас. % наполнения не превышает 8–10% и для всех трех исследованных типов шунгитового наполнителя практически одинаков. Оказалось также, что степень кристалличности изменяется только после введения в ПП не менее 15–20 мас. % шунгитового наполнителя. Поэтому появление максимума на концентрационной зависимости адгезионной прочности вряд ли можно объяснить изменением степени кристалличности, поскольку максимум τ появляется при 2–5 мас. % наполнителя.

2. В присутствии частиц наполнителя (особенно при высокой степени наполнения) вследствие чисто стерических причин (непосредственное касание частичек наполнителя с волокном) может измениться фактическая площадь контакта волокна с полимером. При этом видимая (измеряемая в опытах) площадь адгезионного соединения оказывается больше фактической. Это ведет к уменьшению измеряемых значений адгезионной прочности. Кроме того, места касания частичек с волокном могут стать очагами концентрации напряжений, что также ведет к понижению определяемых в опытах значений τ. Видимо, изменением фактической площади контакта адгезива и волокна (проволоки) и объясняется падение адгезионной прочности при больших степенях наполнения. При этом интервал концентраций наполнителя, при котором сохраняются высокие значения прочности границы раздела, может быть связан с характером распределения частиц ШН по разме-

рам. Наличие более крупных частиц должно вести к росту вероятности того, что на границе раздела возникает очаг концентрации напряжений (в местах соприкосновения крупных частиц с волокнами) и соответственно к меньшей прочности сцепления на границе раздела.

Электронно-микроскопическое исследование частиц измельченного шунгита показало [3], что у всех типов ШН частицы имеют неправильную форму и характеризуются широким распределением по размерам. Основная фракция частиц имеет размер 3–10 мкм. Для ШН-1 и ШН-5 характерно присутствие крупных частиц с диаметром соответственно до 50 и даже до 100 мкм. При этом доля крупных частиц в этих шунгитовых наполнителях достигает 10 мас. %. В соответствии с изложенным, наличие таких частиц должно вести к быстрому падению значений адгезионной прочности. И действительно (см. рис. 3), адгезионная прочность наполненных композиций в соединениях с волокном становится меньше, чем адгезионная прочность соединений чистого ПП, уже при 5–15 мас. % наполнителя. Для шунгитового наполнителя, содержащего 30 мас. % углерода (ШН-3) характерно присутствие мелких частиц с диаметром меньше 1 мкм. При этом доля такой фракции достигает 20 мас. %. Может быть, именно указанное обстоятельство (большое содержание мелких частиц) приводит к тому, что понижение значений τ наблюдается только при $c > 30$ мас. %. Однако этот вопрос требует дальнейшего исследования.

3. Введение наполнителя приводит к изменению физико-механических характеристик полимера, в частности, к увеличению его модуля упругости E и уменьшению коэффициента линейного расширения α. В результате могут изменяться температурные остаточные напряжения, действующие на границе раздела волокно – матрица [15]. И рост модуля упругости, и уменьшение коэффициента расширения матрицы ведет к уменьшению величины действующих на границе раздела остаточных напряжений и, как следствие, к увеличению измеряемого в опытах значения адгезионной прочности.

Физико-механические характеристики наполненного шунгитом ПП изучались в работе [3]. Было показано, что наполнение вызывает существенный рост модуля упругости. При 50 мас. % наполнении значения E возрастают в 3 раза (относительно модуля упругости ненаполненного ПП): от 1.3 до 4.0 ГПа. Тип вводимого шунгитового наполнителя на значение E влияет слабо. Величина E с ростом концентрации ШН увеличивается практически линейно. При тех концентрациях наполнения, при которых наблюдается максимум на кривой адгезионной прочности, значение E возрастает на 20–30%. Как уже упоминалось, при росте жесткости полимерной матрицы и уменьшении ее коэффициента линейного расширения уменьшается разность значений ΔE и $\Delta\alpha$ полимера и волокна: $\Delta E = E_1 - E_2$, $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ (индексы 1 и 2 относятся соответственно к волокну и наполненному полимеру). В результате уменьшается величина сдвиговых температурных остаточных напряжений на межфазной границе, которые в первом приближении пропорциональны ΔE и $\Delta\alpha$. К сожалению, в соединениях полимеров с волокнами оценить экспериментально тангенциальные остаточные напряжения со сколько-нибудь приемлемой точностью не удается. Соответственно показать количественно, как именно меняются остаточные напряжения, пока не представляется возможным.

4. Присутствие мелкодисперсного наполнителя меняет не только свойства полимера в блоке, но и структуру и свойства его приповерхностных слоев и, как следствие, процесс зарождения и распространения трещин. Именно с изменением состава и структуры граничных слоев может быть связан рост значений τ для наполненного шунгитом ПП.

Таким образом, в настоящий момент мы не можем однозначно оценить роль каждого из рассмотренных факторов, однако, используя мелкодисперсный наполнитель, можно увеличить прочность границы раздела между полимерной матрицей и волокном. Соответственно введение мелкодисперсного наполнителя можно рассматривать как один из способов регулирования прочности границы раздела полимер – твердое тело (волокно).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-15-97431).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соловьева А.Б., Нещадина Л.В., Рожкова Н.Н., Пирогов Ю.К.* // Каучук и резина. 1998. № 2. С. 36.
2. *Горбаткина Ю.А., Дубникова И.Л., Соловьева А.Б. и др.* // Сб. статей, посвященный 40-летию Отдела полимеров и композиционных материалов ИХФ РАН "Полимеры-2000". М.: Изд. ИХФ, 2000. Т. 2. С. 359.
3. *Дубникова И.Л., Кедрина Н.Ф., Соловьева А.Б. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1999. Т. 41. А. № 2. С. 324.
4. *Solovieva A.B., Neschadina L.E., Rojkova N.N. et al.* // Intern. J. Polymer Mater. 1997. V. 36. P. 11.
5. *Калинин Ю.К.* // Записки Всесоюзного минералогического общества. Л.: Наука, 1990. Вып. 5. Ч. 119. С. 1.
6. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Под ред. В.А. Соколова, Ю.К. Калинина. Петрозаводск: Карелия, 1975. С. 66.

7. Шунгитовые породы Карелии / Под ред. А.Н. Шлямина, Е.Ф. Дюккиева. Петрозаводск: Карелия, 1981. 105 с.
8. Шунгиты – новое углеродистое сырье / Под ред. А.Н. Шлямина, Е.Ф. Дюккиева. Петрозаводск: Карелия, 1984. С. 17.
9. *Зайденберг А.З., Ковалевский В.В., Рожкова Н.Н., Туполев А.Г.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 107.
10. *Горбаткина Ю.А.* Адгезионная прочность в системах волокно – полимер. М.: Химия, 1987. 192 с.
11. *Gorbatkina Yu.A.* Adhesive Strength of Fibre – Polymer System. N.Y.; L.: Ellis Horwood, 1992. 264 p.
12. *Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г.* // Механика композитных материалов. 2000. Т. 36. № 4. С. 435.
13. *Desarmet G., Favre J.P.* // Compos. Sci. Technol. 1991. V. 42. P. 151.
14. *Фрейдлин А.С., Турусов Р.А.* Свойства и расчет адгезионных соединений. М.: Химия, 1990. 255 с.
15. *Хеладзе Н.Д., Горбаткина Ю.А., Батиашвили М.С., Адамия Р.Ш.* // Механика композитных материалов. 1990. № 2. С. 343.
16. *Buseck P.R., Goldobina L.P., Kovalevski V.V. et al.* // Abstr. 30th Intern. Geological Congress. Beijing, China, 1996. V. 2. P. 709.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2212–2216

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.3:547.466

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ВАЛИНА С ЖИДКИМ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ

© 2001 г. В. С. Солдатов, З. И. Куваева, В. А. Бычкова, Л. А Водопьянова, Е. Г. Каранкевич

Академия наук Беларуси, Институт физико-органической химии, Минск

Поступила в редакцию 20.02.2001 г.

Изучена ионообменная экстракция глутаминовой кислоты из водных растворов NaCl жидким сульфокатионитом (раствором динонилнафталинсульфокислоты в гептане) в широком интервале изменения pH и концентрации аминокислоты. Рассчитаны количества глутаминовой кислоты, поглощенной в виде ионных форм Glu^+ и $Glu^{\pm}$. Проведено сравнение закономерностей взаимодействий с жидким ионитом глутаминовой кислоты и валина (молекулы этих аминокислот имеют близкие по величине, но различающиеся по гидрофильности боковые радикалы, и одинаковые коэффициенты избирательности обменов H^+–Glu^+ и H^+–Val^+ на полимерных ионитах). Обнаружена более высокая избирательность экстракции валина на жидком ионите по сравнению с глутаминовой кислотой, обсуждены ее причины.

В работах [1–4] было показано, что жидкий ионит, представляющий собой раствор динонилнафталинсульфокислоты в гептане (HD), обладает высокой емкостью и селективностью при поглощении аминокислот (АК). Отсутствие полимерной матрицы предопределяет его важные преимущества по сравнению с полимерными сульфокатионитами: высокую скорость процесса и доступность всех сульфогрупп для катионов аминокислот. Несмотря на сильное сходство закономерностей ионообменных равновесий простых неорганических ионов с участием HD и сульфостирольных ионитов, закономерности их взаимодействия с аминокислотами существенно различны. Жидкий ионит, являющийся мицеллярным раствором, обладает более высокой чувствительностью к строению бокового радикала аминокислот: их размерам, формам и гидрофильности.

Взаимодействие жидкого ионита с аминокислотами, как ранее было показано на примерах валина [2] и лизина [4], носит сложный характер и включает процессы ионного обмена, перестройки обращенных мицелл, образование смешанных комплексов в органической фазе, сорбцию цвиттер-ионов, взаимодействие углеводородных радикалов аминокислот и компонентов жидкого ионита. Последние два явления особенно интересно сравнить для подробно изученного ранее валина и глутаминовой кислоты, обладающих близкими по величине, но сильно различающимися по гидрофильности боковыми радикалами.

Сульфостирольные иониты [5–8] проявляют низкую селективность к катиону глутаминовой кислоты в обменах H^+–Glu^+, но его сорбция и выделение сопровождается побочными процессами, такими как образование ассоциатов глутаминовой кислоты в фазе обменника [7] и повышение устойчивости пересыщенных водных растворов глутаминовой кислоты при контакте с ионитом [9]. Взаимодействие глутаминовой кислоты с жидким сульфокатионитом ранее не исследовалось.

Цель настоящей работы – изучение поглощения глутаминовой кислоты жидким сульфокатионитом из водно-солевых растворов в широком интервале изменения pH и выявление роли различных взаимодействий, определяющих закономерности общего процесса сорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве жидкого сульфокатионита был использован 0.1 М раствор HD в гептане. Физико-химические свойства HD как ионообменника приведены в работах [1, 10]. Для эксперимента использовали L-глутаминовую кислоту фирмы "Reanal". Исходные растворы глутаминовой кислоты имели концентрацию 15 г/л и были приготовлены на фоне 0.1 н. раствора NaCl.

Методика эксперимента подробно описана в работах [1, 2]. В термостатируемый сосуд (20 ± 0.5°C) вносили 30 мл 0.1 н. раствора NaCl, 1.00 мл исходного раствора глутаминовой кислоты и 20 мл 0.1 М гептанового раствора HD. Добавлением 1.0 н. раствора HCl (NaOH) получали заданные значения pH. Растворы перемешивали в течение 1 ч. После отбора 1.00 мл равновесного водного раствора для анализа в сосуд добавляли исходный раствор глутаминовой кислоты в таком же количестве и все операции повторяли. В водной фазе определяли концентрацию аминокислоты коло-

риметрическим методом с нингидрином. Количество поглощенной глутаминовой кислоты q_{Glu} находили из уравнения материального баланса $S_{Glu} = c_{Glu}V + q_{Glu}q_0$, где S_{Glu} – общее количество глутаминовой кислоты в системе водный раствор–жидкий ионит (ммоль), c_{Glu} – молярная концентрация глутаминовой кислоты в равновесном растворе, q_{Glu} – мольное отношение поглощенной глутаминовой кислоты к исходному количеству HD, V – объем водной фазы (мл) и q_0 – количество используемого в эксперименте жидкого ионита (ммоль).

Влагопоглощение жидкого ионита в смешанных формах $(H^+, Na^+, Glu^+, Glu^{\pm})D^-$ определяли титрованием по Фишеру органических растворов, приведенных в равновесие с водными растворами глутаминовой кислоты, приготовленными на фоне 0.1 н. раствора NaCl.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные по экстракции глутаминовой кислоты и влагопоглощению жидкого ионита представлены на рис. 1 и 2. На рис. 3 диаграмма распределения ионных форм глутаминовой кислоты в водном растворе сопоставлена с ее содержанием в органической фазе в зависимости от pH. Экстракция глутаминовой кислоты выражается кривыми с плато при концентрациях выше 0.007–0.012 моль/л и имеет максимальное значение при pH 2.35, равное 0.145 моль Glu/моль HD, что значительно ниже величин экстракции гидрофобных аминокислот [2].

В интервале изменения pH от 1.0 до 6.5 (рис. 1, 3) глутаминовая кислота в водном растворе может находиться в трех ионных формах (Glu^+, $Glu^{\pm}$, Glu^-). Данные рис. 2, показывающие, что влагопоглощение жидкого ионита зависит не только от содержания глутаминовой кислоты, он и от pH, свидетельствуют об изменении ионного состояния глутаминовой кислоты и в органической фазе. Практически вся поглощенная органической фазой вода входит в состав ассоциатов, состоящих из следующих смешанных динонилнафталинсульфонатов: $(H^+, Na^+, Glu^+, Glu^{\pm})D^-$.

Количества глутаминовой кислоты, поглощенной ионитом в виде катиона и цвиттер-иона, были по отдельности рассчитаны путем решения системы уравнений, включающей уравнения коэффициентов избирательности парных обменов H^+–Glu^+ и H^+–Na^+

$$k_{H^+}^{Glu^+} = \bar{x}_{Glu^+}c_{H^+}/\bar{x}_{H^+}c_{Glu^+}, \quad (1)$$

$$k_{H^+}^{Na^+} = \bar{x}_{Na^+}c_{H^+}/\bar{x}_{H^+}c_{Na^+}, \quad (2)$$

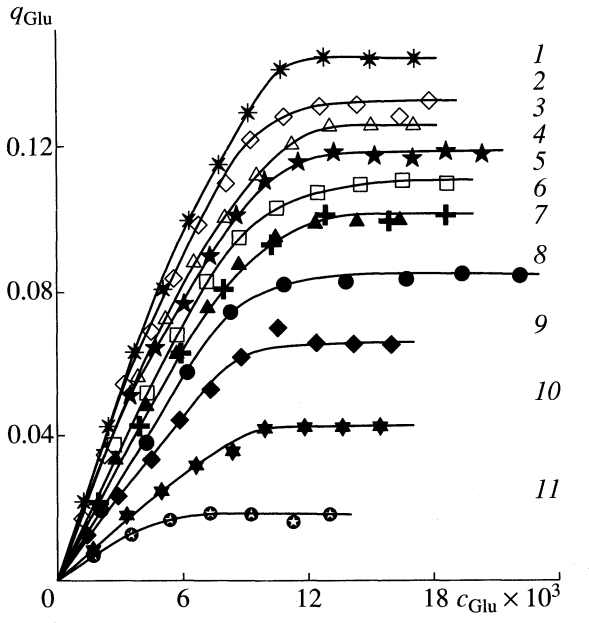


Рис. 1. Зависимости экстракции глутаминовой кислоты жидким сульфокатионитом q_{Glu} (моль Glu/моль HD) от равновесной концентрации глутаминовой кислоты c_{Glu} (моль Glu/л) в водном растворе при фиксированных значениях pH: *1* – 2.35, *2* – 2.0, *3* – 3.4, *4* – 1.8, *5* – 1.6, *6* – 1.35, *7* – 4.35, *8* – 1.0, *9* – 5.25, *10* – 5.85, *11* – 6.5.

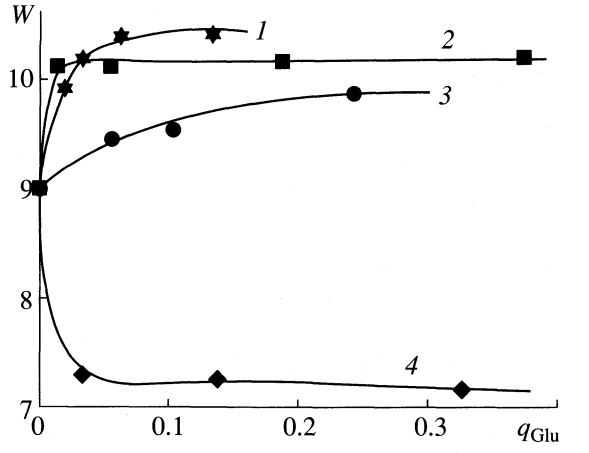


Рис. 2. Поглощение воды жидким сульфокатионитом W (моль H_2O/моль D^-) из водного раствора глутаминовой кислоты в присутствии NaCl (0.1 моль/л) в зависимости от содержания глутаминовой кислоты q_{Glu} в органической фазе при фиксированных значениях pH водного раствора: *1* – 4.35, *2* – 3.4, *3* – 2.35, *4* – 0.7.

и уравнения материального баланса системы водный раствор–жидкий ионит

$$c_{Na^+}V + \bar{x}_{Na^+}q_0 = S_{Na^+}, \quad (3)$$

$$\bar{x}_{Glu^+} + \bar{x}_{Na^+} + \bar{x}_{H^+} = 1, \quad (4)$$

$$q_{Glu^+} + q_{Glu^{\pm}} = q_{Glu}, \quad (5)$$

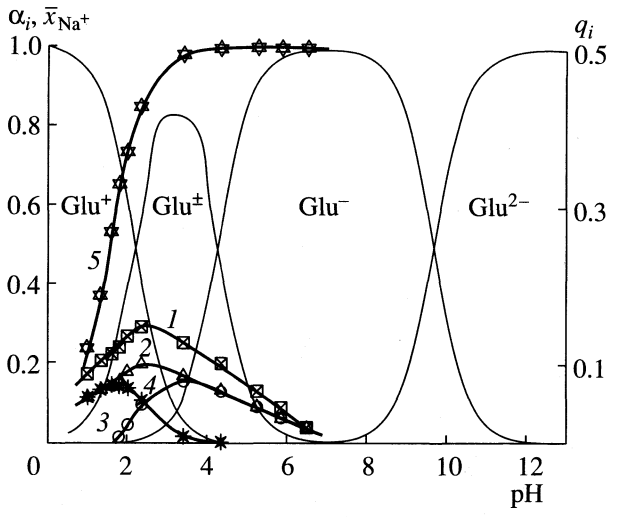


Рис. 3. Зависимости содержания (мол. доли) различных ионных форм растворенной в воде глутаминовой кислоты α_i (тонкие линии) и мольного отношения глутаминовой кислоты q_{Glu} (моль Glu/моль HD) (*1*, *2*), его катионной q_{Glu^+} (*3*) и цвиттер-ионной $q_{Glu^\pm}$ (*4*) форм к HD, а также содержания катионов Na^+($\bar{x}_{Na^+}$, мол. доли (*5*)) в фазе жидкого ионита от pH. Равновесная концентрация глутаминовой кислоты в водной фазе: *1* – 13.6; *2*–*5* – 6.0 ммоль/л.

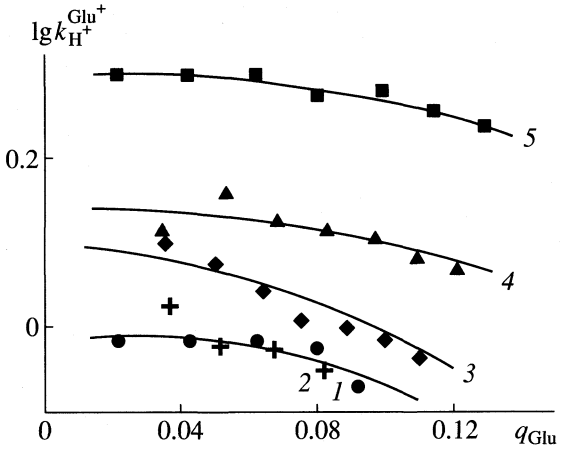


Рис. 4. Зависимости логарифма коэффициента избирательности обмена H^+–Glu^+ от содержания глутаминовой кислоты q_{Glu} (моль Glu/моль HD) в органической фазе при фиксированных значениях pH в водном растворе: *1* – 1.35, *2* – 1.6, *3* – 1.8, *4* – 2.0, *5* – 2.35.

где c_i – молярность i-го компонента и $\bar{x}_{i^+}$ – эквивалентная доля i-го катиона в жидком ионите. Через q обозначено мольное отношение поглощенной глутаминовой кислоты и ее ионных форм к исходному количеству HD. В случае однозарядных катионов $q_{i^+} = \bar{x}_{i^+}$. Остальные обозначения приведены в экспериментальной части.

Концентрации ионных форм глутаминовой кислоты в водном растворе c_{Glu^+} и $c_{Glu^\pm}$ рассчитываются по уравнениям

$$c_{Glu^+} = c_{Glu}/(1 + K_1/c_{H^+} + K_1K_2/c_{H^+}^2 + K_1K_2K_3/c_{H^+}^3), \quad (6)$$

$$c_{Glu^\pm} = c_{Glu}/(1 + c_{H^+}/K_1 + K_2/c_{H^+} + K_2K_3/c_{H^+}^2), \quad (7)$$

где c_{Glu} – суммарная молярность глутаминовой кислоты в водном растворе, K_1, K_2, K_3 – константы диссоциации ионогенных групп глутаминовой кислоты (pK_1 = 2.19, pK_2 = 4.25, pK_3 = 9.67 [6]).

Коэффициенты избирательности обменов H^+–Na^+ и H^+–Glu^+ равны 0.40 [1] и 0.92. Значение $k_{H^+}^{Glu^+}$ было рассчитано из данных для системы Glu–Na^+–H^+ (HD) в предположении, что вся поглощенная жидким ионитом глутаминовая кислота находится в катионной форме, тогда

$$k' = q_{Glu}c_{H^+}/\bar{x}_{H^+}c_{Glu^+}. \quad (8)$$

Если $q_{Glu} = \bar{x}_{Glu^+}$, то $k' = k_{H^+}^{Glu^+}$. Это означает, что величина $k' = f(q_{Glu})$ не должна зависеть от pH раствора. Результаты расчета, представленные на рис. 4, показывают, что зависимости $\lg k_{H^+}^{Glu^+} = f(q_{Glu})$ при pH 1.35 и 1.6 совпадают, и коэффициент избирательности обмена H^+–Glu^+ $k_{H^+}^{Glu^+} = k' \simeq 0.92$. Отметим для сравнения, что коэффициент избирательности обмена H^+–Glu^+ на полимерных ионитах имеет следующие величины: 1.4 (КУ-2 × 4) [5] и 1.12 (Амберлит IR-120) [8].

На рис. 3 приведены полученные решением системы уравнений (1)–(5) зависимости $q_{Glu^+} = f(\text{pH})$ и $q_{Glu^\pm} = f(\text{pH})$ вместе с кривыми экстракции глутаминовой кислоты $q_{Glu} = f(\text{pH})$ для двух ее концентраций. Интересно сравнить эти данные с аналогичными кривыми для валина (рис. 5), боковой радикал молекул которого близок по размерам к радикалу глутаминовой кислоты, но не содержит полярной группы. Экспериментальные данные по валину представлены в работе [2].

Максимум кривой экстракции глутаминовой кислоты (рис. 3) находится при pH 2.4, что соответствует равному содержанию катионов и цвиттер-ионов в водном растворе. В случае валина (рис. 5) он сдвинут в область преимущественного содержания цвиттер-ионов ($\alpha_{Val^\pm} = 0.85$). На полимерных ионитах сорбция аминокислот обычно выражается кривыми, состоящими из зоны мак-

симального поглощения и ее резкого падения по мере перехода одной ионной формы АК в другую [11, 12]. Так, например, на полимерном ионите Амберлит IR-120 наблюдается резкое падение сорбции глутаминовой кислоты при приближении к pH 3.5 [11], когда в водной фазе цвиттер-ионная форма аминокислоты становится доминирующей. В то же время экстракция глутаминовой кислоты жидким ионитом в этой области pH не отличается значительно от максимальной величины (рис. 3). Такой же результат получается и для валина. Экстракция его жидким ионитом не прекращается в изоэлектрической точке (pH 6.00) и при более высоких pH (рис. 5). С другой стороны, известно [12], что на полимерном ионите Амберлит 252 сорбция нейтральных аминокислот резко падает при приближении к изоэлектрической точке, а при pH 6.5 равна нулю. Таким образом, жидкий ионит поглощает бóльшее количество аминокислоты в цвиттер-ионной форме, чем полимерный.

Максимумы содержания катионов обеих аминокислот наблюдаются при pH 1.6 (рис. 3 и 5). Эти зависимости легко объяснимы: возрастающая ветвь кривых объясняется уменьшением конкуренции ионов H^+ с ростом pH, а падающая – уменьшением концентрации $АК^+$ в растворе. Также хорошо объяснимо и положение максимума на кривой $q_{Glu^\pm} = f(pH)$, которое соответствует максимальной концентрации цвиттер-ионов в водном растворе (рис. 3). Но присутствие отчетливо выраженного максимума на кривой $q_{Val^\pm} = f(pH)$ (рис. 5) непонятно, так как в интервале pH 4–8 в водном растворе существует только цвиттер-ионная форма валина, и можно было бы ожидать постоянных значений $q_{Val^\pm}$ в этой области.

Рассмотрим зависимость логарифма коэффициента распределения цвиттер-ионов при бесконечном разбавлении ($q_{AK} \longrightarrow 0$)

$$\lg K_D = \lg q_{AK^\pm}/c_{AK^\pm} \qquad (9)$$

от pH (таблица). Величина $\lg K_D$ валина более чем на единицу выше $\lg K_D$ глутаминовой кислоты. Сопоставив эти величины с $\lg K_D$ глицина ($\lg K_D = 0.10$ [1]), не имеющего бокового радикала, можно заключить, что более высокая селективность сорбции валина связана с гидрофобностью его бокового радикала. Его перенос из водного раствора в органическую фазу термодинамически выгоден, в то время как наличие карбоксильной группы в радикале глутаминовой кислоты компенсирует этот эффект и тем самым уменьшает экстракцию глутаминовой кислоты по сравнению с валином. Соответственно логарифмы коэффициентов избирательности обменов H^+–Val^+ и H^+–Glu^+ при $q_{AK} \longrightarrow 0$ на жидком ионите равны:

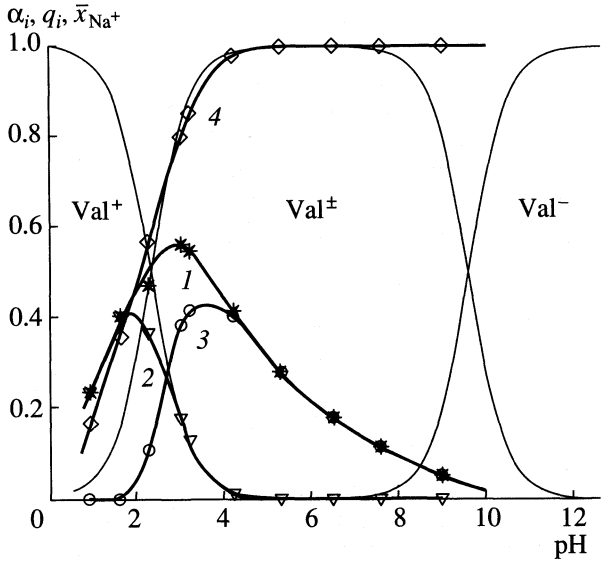


Рис. 5. Зависимости содержания (мол. доли) различных ионных форм растворенного в воде валина α_i (тонкие линии) и мольного отношения валина q_{Val} (моль Val/моль HD) (*1*), его катионной q_{Val^+} (*2*) и цвиттер-ионной $q_{Val^\pm}$ (*3*) форм к HD, а также содержания катионов Na^+ ($\bar{x}_{Na^+}$, мол. доли) (*4*) в фазе жидкого ионита от pH. Равновесная концентрация валина в водной фазе – 2.0 ммоль/л.

Логарифмы коэффициентов распределения аминокислот в цвиттер-ионной форме при $q_{AK} \longrightarrow 0$ и различных значениях pH в водной фазе

Валин						Глутаминовая кислота	
pH	$\lg K_D$	$\lg K_D - \Delta$	pH	$\lg K_D$	$\lg K_D - \Delta$	pH	$\lg K_D$
2.25	2.48	1.14	5.3	2.28	0.94	2.0	1.08
3.0	2.75	1.41	6.5	2.02	0.68	2.35	1.20
3.2	2.63	1.29	7.6	1.81	0.47	3.40	1.22
4.2	2.46	1.12	9.0	1.55	0.21	4.35	1.08

$\lg k_{H^+}^{Val^+} = 1.32$ [1] и $\lg k_{H^+}^{Glu^+} = -0.02$ (рис. 4). Однако избирательность обмена ионов Glu^+ и Val^+ на сульфостирольном ионите одинакова [1, 5, 8], следовательно, сильное взаимодействие катионов Glu^+ с молекулами воды в водной фазе компенсируется не менее сильным его взаимодействием с сульфогруппой и молекулами воды в фазе ионита. Этот эффект не должен сильно зависеть от природы ионита. Поэтому более высокая избирательность экстракции валина по сравнению с глутаминовой кислотой обусловлена, вероятно, дополнительным взаимодействием гидрофобного радикала валина с радикалами динонилнафталинсульфонатов и гептаном.

Поскольку перечисленные эффекты имеют место при поглощении валина и глутаминовой кислоты в катионной и цвиттер-ионной формах, то можно сравнить величины $\lg K_D$ глутаминовой кислоты, рассчитанные из данных для системы $Glu–Na^+–H^+$ (HD) и полученные комбинированием как разность $\lg K_D$ валина и Δ (таблица), где $\Delta = \lg k_{H^+}^{Val^+} - \lg k_{H^+}^{Glu^+}$. Из таблицы видно, что величина $(\lg K_D - \Delta)$ при pH 4.2 совпадает со средним значением $\lg K_D$ глутаминовой кислоты. Повышенные значения $(\lg K_D - \Delta)$ при pH 3.0–4.0, по-видимому, свидетельствуют о взаимодействии между ионными формами валина Val^+ и $Val^\pm$ в фазе жидкого ионита. Подробно этот эффект на примере лизина рассматривался в работе [4].

В заключение отметим следующее. Глутаминовая кислота в ионных формах Glu^+ и $Glu^\pm$ не проявляет повышенной селективности к жидкому иониту по сравнению с полимерным. Величины коэффициентов избирательности бинарного обмена $H^+–Glu^+$ на жидком и полимерном ионитах примерно одинаковы. Высокие величины экстракции валина в катионной и цвиттер-ионной формах в отличие от глутаминовой кислоты обусловлены, в основном, взаимодействием гидрофобного радикала валина с радикалами динонилнафталинсульфонатов и гептаном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Солдатов В.С., Куваева З.И., Бычкова В.А., Водопьянова Л.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 146.
2. *Солдатов В.С., Куваева З.И., Бычкова В.А., Водопьянова Л.А.* // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. Вып. 6. С. 935.
3. *Сокол Е.Г., Куваева З.И., Солдатов В.С.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1471.
4. *Солдатов В.С., Куваева З.И., Бычкова В.А., Водопьянова Л.А.* // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2000. № 4. С. 28.
5. *Ныс П.С., Савицкая Е.М.* // Физическая химия растворов. М.: Наука, 1972. С. 254.
6. *Dye S.R., DeCarli J.P., Carta G.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1990. V. 29. № 5. P. 849.
7. *Мокшина Н.Я., Селеменев В.Ф., Котова Д.Л., Орос Г.Ю.* // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. Вып. 12. С. 2748.
8. *Melis S., Markos J., Cao G., Morbidelli M.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. № 6. P. 1912.
9. *Муравьев Д.П., Фесенко С.А., Горшков В.И.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 6. С. 1567.
10. *Högfeldt E., Chiarizia R., Danesi P.R., Soldatov V.S.* // Chem. Scr. 1981. V. 18. № 1. P. 13.
11. *Seno M., Yamabe T.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. № 7. P. 1021.
12. *Saunders M.S., Vierow J.B., Carta G.* // AIChE. 1989. V. 35. № 1. P. 53.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2217–2221

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 547.963

СОРБЦИОННЫЕ И ГИДРАТАЦИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ САПОНИН–НЕИОНОГЕННЫЙ СОРБЕНТ

© 2001 г. Т. А. Брежнева, В. Ф. Селеменев, Е. Ф. Сафонова, И. А. Михина, А. И. Сливкин

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 21.03.2001 г.

Изучена сорбция тритерпенового сапонина–глюкуронозида олеаноловой кислоты неионогенным макропористым сорбентом Стиросорб-1 МХДЭ × 100 в статических условиях в диапазоне концентраций 0–6.0×10^{-3} моль/л. Выявлена связь механизма сорбционного процесса с мицеллобразованием в равновесном растворе сапонина. На основании данных ИК-спектроскопии рассчитаны некоторые термодинамические характеристики гидратации сорбента в процессе сорбции.

Сапонины – сложные по структуре полициклические вещества гликозидного характера. Присутствие сапонинов во всех органах растений объясняют их влиянием на проницаемость растительных клеток, связанным с поверхностной активностью этих веществ. Сапонины используют в фармацевтической, косметической и пищевой промышленности как натуральные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Многие вещества этого класса обладают собственной фармакологической активностью. Среди них такие адаптогены, как сапонины жень-шеня и аралии маньчжурской, являющиеся действующим началом известных лекарственных препаратов [1, 2].

Выделение сапонинов из растительного материала представляет собой сложный многостадийный процесс. Получаемое извлечение содержит, как правило, 60–80% сапониновой фракции. Более глубокая очистка, а тем более выделение индивидуальных веществ невозможны без применения хроматографических методов [3].

В [4, 5] была отмечена высокая сорбционная активность в отношении крупных органических молекул полимерного макропористого сорбента Стиросорб. Сорбент, полученный по оригинальной методике в ИНЭОС РАН [5], представляет собой сетку сверхсшитого полистирола и не содержит функциональных групп.

Целью настоящей работы являлось изучение некоторых закономерностей сорбции тритерпенового сапонина сахарной свеклы неионогенным сорбентом Стиросорб-1 МХДЭ × 100.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовку сорбента к работе осуществляли по методике [4, 5]. Сорбцию сапонина изучали в статических условиях методом переменных концентраций при 293 K. Навески сорбента (1 ± ± 0.0002 г) приводили в контакт с водным раствором аммонийной формы сапонина при перемешивании. Время контакта, определенное в предварительных кинетических опытах, составляло 6 ч. Количество сорбированного сапонина определяли по разности концентраций исходного и равновесного раствора спектрофотометрическим методом по реакции с серной кислотой [6] (спектрофотометр СФ-46, аналитическая длина волны $\lambda = 390$ нм).

В работе использовали аммонийную форму тритерпенового сапонина сахарной свеклы, молекула которого состоит из агликона – олеаноловой кислоты, представляющей собой гидрофобную часть молекулы, и гидрофильной сахарной части – глюкуроновой кислоты (рис. 1).

Индивидуальный сапонин выделяли из освобожденных от сахара измельченных корневищ сахарной свеклы прямым экстрагированием 70%-ным этанолом [7] с дальнейшей очисткой сапониновой фракции на Сефадексе G-25. Очищенные сапонины разделяли на индивидуальные вещества на колонке с силикагелем КСК при градиентном элюировании в системе хлороформ–метанол. Поверхностное натяжение растворов сапонина измеряли методом "отрыва кольца" при 293 K. Электропроводность растворов определяли на приборе КЭЛ-1, используя термостатированную проточную ячейку с платиновыми электродами. До и после проведения сорбции снимали ИК-спектры образцов сапонина и сорбента после их высушивания при 102 ± 1°C в виде таблеток с KBr на приборе Specord-75 JR (Германия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механизм адсорбции веществ, обладающих поверхностной активностью, определяется в первую очередь их состоянием в контактирующем растворе [8, 9] и, в частности, мицеллобразовани-

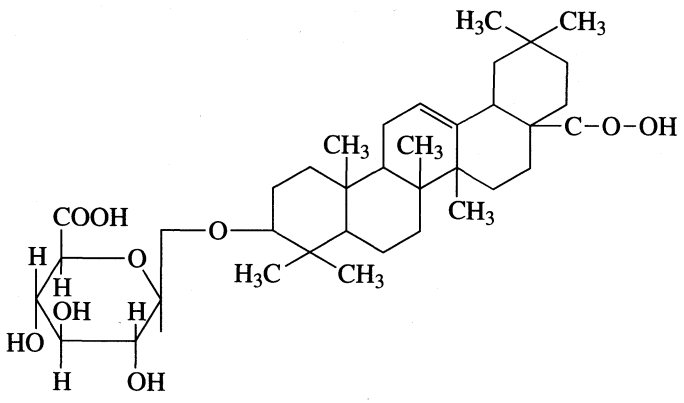


Рис. 1. Структурная формула сапонина, выделенного из корневищ сахарной свеклы (3-O-β-D-глюкуронопиранозил-3β-окси-олеан-12-ен-28-оевая кислота).

ем. Влияние мицеллообразования столь существенно, что сорбцию до критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и после нее часто рассматривают как два различных процесса [8]. Вместе с тем, поскольку и при $c >$ ККМ в системе существует подвижное равновесие между молекулами, ионами и мицеллами, представлялось интересным изучить процесс сорбции сапонина в широком диапазоне концентраций и оценить, как и в какой форме происходит распределение сорбируемого вещества между жидкой и твердой фазой.

Количество молей растворенного вещества, адсорбированного одним граммом сорбента, экспериментально определяли как [10]

$$n = \Delta cV/m,$$

где n – число молей адсорбированного вещества; Δc – изменение концентрации раствора после завершения сорбции, моль/л; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

Величина n зависит от равновесной концентрации вещества в растворе и от температуры $n = f(c, T)$. При фиксированной температуре эта функция представляет собой изотерму сорбции. На рис. 2 представлена изотерма сорбции сапонина при 293 K.

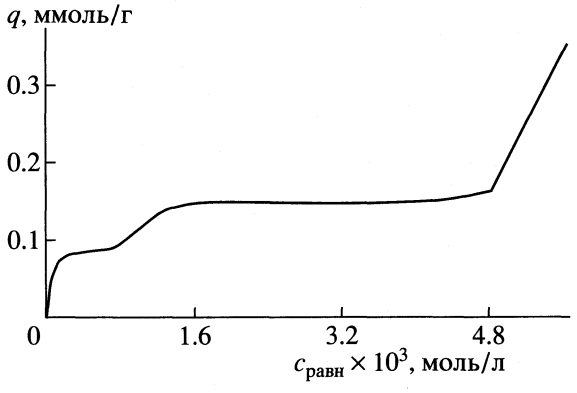


Рис. 2. Изотерма сорбции сапонина неионогенным сорбентом Стиросорб при 293 K.

Сложная форма изотермы свидетельствует о смене механизма сорбционного процесса с увеличением концентрации сапонина в равновесном растворе. Подобная форма изотермы является достаточно типичной для сорбции ПАВ и определяется изменениями, протекающими в контактирующем растворе [8, 9].

В области малых концентраций (до $0.16 \times \times 10^{-3}$ моль/л) сапонины находятся в растворе в виде ионов и молекул, сорбция растет линейно с увеличением их концентрации в равновесном растворе. Затем на изотерме наблюдается перегиб и горизонтальный участок, соответствующий формированию мономолекулярного слоя сорбированного вещества. При концентрации сапонина $0.8 \times \times 10^{-3}$ моль/л сорбция резко возрастает, приобретая полимолекулярный характер.

Авторы большинства работ, изучавшие сорбцию ПАВ различной природы, связывают соответствующий этому перегиб на изотерме с началом мицеллообразования в контактирующем растворе и показывают, что начиная с определенной концентрации, соответствующей критической концентрации мицеллообразования (ККМ), молекулярная сорбция становится энергетически невыгодной и ПАВ сорбируются сразу в виде мицелл, что приводит к резкому увеличению сорбционного эффекта [8, 10].

Второй горизонтальный участок на изотерме соответствует формированию монослоя мицелл на поверхности сорбента вплоть до равновесной концентрации 4.6×10^{-3} моль/л, по достижении которой сорбция снова резко нарастает. Эта концентрация, очевидно, является второй концентрацией мицеллообразования ($ККМ_2$), при которой в растворе происходит перестройка мицелл с изменением их формы.

При увеличении концентрации ПАВ мицеллярная система проходит ряд равновесных состояний, различающихся по числам ассоциации, размерам и форме мицелл. По достижении $ККМ_2$ сферические мицеллы начинают взаимодействовать между собой и деформируются. Стремясь принять более уплощенную форму, они становятся сначала цилиндрическими, затем диско- и палочкообразными и, наконец, пластинчатыми. Соответственно изменениям в контактирующем растворе на поверхности сорбента мицеллы, сорбированные в виде полусфероидов или полуэллипсоидов, также перестраиваются и образуют слоисто-пластинчатые структуры. При этом число слоев неограничено и сорбция может возрастать до очень больших величин [8, 10].

Подобное нарастание сорбции на сорбентах разной природы описано для многих ионогенных ПАВ с линейными цепями, а также для неионогенных ПАВ. Судя по характеру изотермы (рис. 2), подобный эффект наблюдается и в случае сорбции сложных полициклических молекул сапонина полимерным неионогенным сорбентом.

Для подтверждения высказанного предположения было проведено определение ККМ водных растворов сапонина при 293 K. Появление в растворе нового вида частиц – мицелл приводит к изменению различных физико-химических свойств раствора – поверхностного натяжения, показателя преломления, мутности, электропроводности и других [10]. Все используемые способы определения ККМ основаны на нахождении точки излома на графике зависимости одного из вышеперечисленных свойств от концентрации ПАВ в растворе.

Критическую концентрацию мицеллообразования определяли двумя независимыми способами – по изменению поверхностного натяжения растворов сапонина разной концентрации и по изменению электропроводности. Исследовали тот же диапазон концентраций, что и при построении изотермы сорбции. Результаты экспериментов представлены на рис. 3.

Можно отметить резкое снижение поверхностного натяжения с увеличением концентрации сапонина в растворе вплоть до значения $c_{равн} = 0.76 \times 10^{-3}$ моль/л, по достижении которой поверхностное натяжение практически не изменяется. Очевидно, что точка излома на графике при $c = 0.76 \times 10^{-3}$ моль/л будет соответствовать ККМ, так как образование в структуре раствора мицелл, не обладающих поверхностной активностью, и последующее увеличение их концентрации не приводит к дальнейшему снижению поверхностного натяжения.

На рис. 3 представлена зависимость удельной электропроводности от концентрации сапонина в растворе. На графике можно отметить два излома, первый из которых отмечается при концентрации $c_{равн} = 0.8 \times 10^{-3}$ моль/л, соответствующей ККМ. Второй излом, наблюдающийся при концентрации сапонина $c_{равн} = 4.5 \times 10^{-3}$ моль/л, очевидно соответствует второй критической концентрации мицеллообразования, характеризующей перестройку формы мицелл. Совпадение полученных значений ККМ с перегибами на изотерме сорбции сапонина подтверждают связь механизма сорбционного процесса с мицеллообразованием в контактирующем растворе.

Важную роль в сорбционных процессах играет количество и состояние воды в фазе сорбента. Вода образует прочные водородные связи с такими гидрофильными группами, как –COOH, COO^-, OH^- и NH_4^+, имеющимися в молекуле сапонина, а также менее прочные межмолекулярные связи с системой конденсированных колец, представляющих гидрофобную часть его молекулы. Поскольку в составе сорбента Стиросорб нет гидрофильных активных групп, то взаимодействие его с водой сводится к взаимодействию с гидрофобным стиролдивинилбензольным каркасом.

В процессе сорбции сапонина происходит модификация поверхности пор сорбента молекулами сапонина, в результате чего поверхность приобретает более гидрофильный характер и получает возможность образовывать более прочные связи с молекулами воды. Можно предположить, что в области концентраций равновесного раствора сапонина, где преобладает мицеллярная сорбция, гидратация поверхностного слоя сначала должна еще более усиливаться, поскольку мицеллы сорбируются на гидрофобной поверхности в виде полусфероидов гидрофильной частью молекул наружу [8, 10]. Это происходит в интервале концентраций равновесного раствора сапонинов $ККМ_1 < c_{равн} < ККМ_2$. Можно полагать, что при $c_{равн} > ККМ_2$ мицеллы сапонина перестраиваются

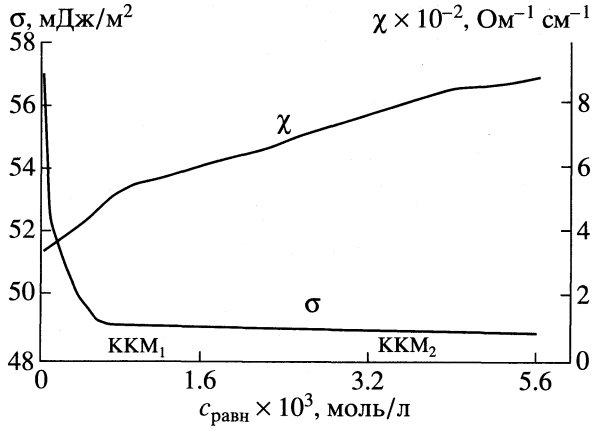


Рис. 3. Зависимости поверхностного натяжения (σ) и удельной электропроводности (χ) от концентрации сапонина в растворе при 293 K.

Энергетические параметры (E_H и ΔH, кДж/моль) водородных связей в системе Стиросорб–сапонин после контакта с растворами различной концентрации по данным ИК-спектроскопии

Отнесение полос	$c_{равн} = 0.5 \times 10^{-3}$ моль/л				$c_{равн} = 2.0 \times 10^{-3}$ моль/л				$c_{равн} = 6.0 \times 10^{-3}$ моль/л			
	ν, см$^{-1}$	E_H	ΔH	$R_{OH...}$, Å	ν, см$^{-1}$	E_H	ΔH	$R_{OH...}$, Å	ν, см$^{-1}$	E_H	ΔH	$R_{OH...}$, Å
H_2O с одной Н-связью	3725	1.77	6.79	2.83	3720	1.42	6.08	2.83	3715	1.06	5.26	2.84
H_2O с двумя Н-связями	3550	10.62	16.64	2.81	3555	10.26	16.35	2.81	3540	11.32	17.18	2.8
$H_2O...^-OOC–$ и	3380	22.67	23.30	2.77	3350	24.77	25.41	2.76	3345	25.13	25.60	2.76
$H_2O...HOOC–$	3330	26.19	26.15	2.75	3320	26.89	26.48	2.75	3320	26.89	26.48	2.75
CH_2, CH_3	2995	48.89	36.07	2.68	2990	50.25	36.20	2.68	2990	50.25	36.20	2.68
	2980	50.95	36.45	2.68	2980	50.95	36.45	2.68	2980	50.95	36.45	2.68
	2885	57.68	36.78	2.65	2870	58.74	39.14	2.65	2850	60.16	39.60	2.64
$H_2O...^-OOC–$	2700	70.77	42.96	2.61	2680	72.19	46.38	2.61	2660	73.60	43.81	2.60

с образованием слоисто-пластинчатой структуры, при этом происходит усиление взаимодействия по типу сорбат–сорбат, а гидратационные взаимодействия ослабляются.

Приведенные выше рассуждения были подтверждены расчетами энергии водородных связей (E_H), длины водородных мостиков ($R_{OH...}$) и соответствующего изменения энтальпии (ΔH) в системе стиросорб–сапонин–вода (таблица).

Расчеты проводили на основе данных ИК-спектроскопии образцов сорбента после контакта с растворами сапонина разной концентрации. Известно, что возникновение водородных связей приводит к изменению колебательных спектров воды и других гидроксилсодержащих соединений и сопровождается понижением частоты валентных колебаний ОН-групп в системе [11]. Наличие пропорциональности между смещением частоты этих колебаний и энергией водородной связи E_H позволило рассчитать ее величину, используя методики [11–15].

ИК-спектр сорбента Стиросорб, насыщенного сапонином, имеет большое количество полос поглощения в области 3600–2400 см$^{-1}$, отсутствующих в спектре чистого сорбента. Появление большого количества максимумов в области валентных колебаний ОН-группы свидетельствует о наличии энергетически неэквивалентных гидратационных взаимодействий гидрофильных и гидрофобных частей сорбата как между собой, так и с сорбентом. Интенсивное поглощение в этой области имеет и чистый сапонин. При этом максимальное поглощение как в спектре чистого сапонина, так и в спектре насыщенного им сорбента приходится на интервал 3380–3330 см$^{-1}$, соответствующий колебаниям связей H_2O–COOH и H_2O–COO^- (таблица).

Нарастание концентрации сапонина в насыщающем растворе до $c_{равн}$ = ККМ$_1$ приводит к увеличению указанного максимума на спектрограмме, при этом сколько-нибудь заметного смещения максимума не происходит. В области мицеллярной сорбции увеличение поглощения сопровождается сдвигом его максимума в сторону меньших частот, что свидетельствует об усилении водородных связей в системе (таблица).

Подобное явление объяснимо, поскольку сорбция сапонина в виде мицелл способствует увеличению числа диссоциированных и недиссоциированных карбоксильных групп на поверхности сорбента, что приводит к ее гидрофилизации. Дальнейшее увеличение насыщающей концентрации сапонина вплоть до $c_{равн}$ = ККМ$_2$ и выше при росте интенсивности поглощения не вызывает изменения энергии водородных связей в рассматриваемом интервале волновых чисел. Вероятно, наращивание числа слоев при формировании слоисто-пластинчатой структуры сорбата не приводит к изменению числа гидрофильных групп во внешнем слое, а следовательно, и характера их взаимодействия с молекулами воды.

Вторая область на спектрограмме, в которой наблюдается сдвиг частот с изменением $c_{равн}$, находится в диапазоне 3720–3500 см$^{-1}$ и соответствует наименее связанной воде с разупорядоченной структурой, находящейся вблизи гидрофобных частей молекул. Как видно из таблицы, энергия подобных взаимодействий молекул несколько снижается с ростом насыщающей концентрации сапонина вплоть до концентрации, соответствующей формированию мономицеллярного слоя на поверхности сорбента. При $c_{равн} \geq$ ККМ$_2$ происходит смещение полос валентных колебаний в область меньших волновых чисел, энергия взаимодействия увеличивается, что может свидетельствовать об участии в формировании полислоев сорбата молекул воды, связанной с гидрофобными частями молекул сапонина. Причем, наращивание числа слоев приводит к усилению этого взаимодействия.

Усиление полос поглощения в области 3000–2700 $см^{-1}$ с ростом концентрации насыщающего раствора и их сдвиг в сторону меньших частот может свидетельствовать как об усилении дисперсионного взаимодействия (Ван-дер-Ваальса) с участием CH_3- и CH_2-групп сорбента и сорбата (полосы ν = 2890–2870 $см^{-1}$), так и об усилении самоассоциации групп $^-OOC–H_2O$ путем образования Н-связей (2700–2600 $см^{-1}$), наблюдающейся с ростом $c_{равн}$ [11, 14].

Таким образом, показана связь между сорбционными характеристиками сапонина и его гидратационными свойствами и высказано предположение о природе взаимодействий в системе сапонин–неионогенный сорбент.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецова М.А., Рыбачук И.З.* Фармакогнозия. М.: Медицина, 1993. 448 с.
2. Сапонины. Методы выделения, разделения, очистки и анализа. Методические указания / Под ред. С.А. Мининой, Л.Л. Шимолиной. С.-Петербург: Изд-во С.-Петербургского хим.-фарм. института, 1991. 21 с.
3. *Деканосидзе Г.Е., Чирва В.Я., Сергиенко Т.В. и др.* Исследования тритерпеновых гликозидов. Тбилиси: Мецниереба, 1982. 151 с.
4. *Орос Г.Ю., Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю. и др.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 926.
5. *Цюрупа М.П.* Сверхсшитый полистирол – новый вид полимерных сеток: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1983. 50 с.
6. *Скирдов И.В., Сахненко В.В., Ткаченко Л.И.* // Сахарная промышленность. 1983. № 6. С. 15.
7. *Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Сливкин А.М.* // Хим.-фармацевт. журн. 1999. № 12. С. 43.
8. *Кочановский А.М., Клименко Н.А.* Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. Киев: Наукова думка, 1978. 175 с.
9. Адсорбция органических веществ из воды / Под ред. А.М. Кочановского, Н.А. Клименко, Т.А. Левченко и др. Л.: Химия, 1990. 256 с.
10. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989. 463 с.
11. *Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А.* Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 208 с.
12. *Юхневич Г.В.* Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 116 с.
13. *Карякин А.В., Кривенцова Г.А.* Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 174 с.
14. *Иогансен А.В.* // Водородная связь. М.: Наука, 1981. С. 112.
15. *Пиментел Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь / Под ред. В.М. Чулановского. М.: Мир, 1964. 462 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2222–2225

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 542:61

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ВОДА–ЭТАНОЛ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ СОРБЦИЮ ГАЛОГЕНИДОВ КАЛИЯ СУЛЬФОПОЛИСТИРОЛЬНЫМ КАТИОНИТОМ

© 2001 г. Г. Л. Старобинец, Е. М. Рахманько, С. А. Мечковский, Т. И. Борщенская

Белорусский государственный университет, Минск

Поступила в редакцию 05.04.2001 г.

Изучена молекулярная сорбция KCl, KBr, KI сульфополистирольным катионитом КРС-8п(K^+) при 298 ± 1 K из бинарных смесей вода–этанол в широком диапазоне изменения их состава. Обнаружены аномально высокие эффекты молекулярной сорбции этих солей (превышающие обычные эффекты Доннана на порядок и больше) из их растворов в широкой зоне микрорасслоения бинарного раствора: $0.8 \geq N_2 \geq 0.2$, N_2 – мольная доля этанола. Это явление объяснено образованием в зоне микрорасслоения ионных пар, плотность упаковки которых возрастает с увеличением N_2 и растет термодинамическая выгодность их перехода в фазу набухшего ионита в виде индивидуальных ионов. Отмечено, что аномальная молекулярная сорбция линейно возрастает с уменьшением активности воды в бинарном растворе, т.е. с возрастанием тенденции к образованию в бинарном растворе тесных ионных пар электролитов и с увеличением степени относительной оводненности ионита.

Аномально высокая (сверхдоннановская) сорбция неорганических электролитов моноионными формами синетических органических ионитов из смешанных водно-органических сред была впервые обнаружена в [1] и затем изучена в ряде работ [2–5]. В последнее время этот вопрос широко рассмотрен в [6].

В настоящей работе на примере водно-этанольных растворов впервые показано влияние структуры бинарных растворов вода–органический неэлектролит (НЭ) на доннановскую и молекулярную (сверхдоннановскую) сорбцию простых неорганических электролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При 298 ± 1 K изучена сорбция KCl, KBr, KI (квалификации "х.ч.") катионитом КРС-8п(K^+) обменной емкости 3.4 мг-экв/г из воды и из бинарных водно-этанольных смесей, содержащих от 10 до 90 мол. % этанола. Кондиционирование и очистка образцов производилась по методикам [7]. После установления сорбционного равновесия ионит отделялся от внешнего раствора методом быстрого обсушивания фильтровальной бумагой [8]. Поправка на содержание электролита в поверхностной пленке зерен определялась в холостом опыте с помощью поверхностно-сульфированного катионита в K^+-форме (обменная емкость 0.004 мг-экв/г), имеющего такую же степень зернения (0.03–0.1 мм) как опытный образец.

Концентрация Cl^-, Br^-, I^- ионов в растворе, полученном после промывания высушенного до постоянной массы при 120°C ионита, определялась аргентометрически в водно-этанольных средах. Выборочные опыты по набуханию, выполненные методом центрифугирования, дали результаты, совпадающие в пределах 3–5% с методом обсушивания. Распределение компонентов бинарного раствора между фазами изучалось интерферометрически [3]. Изотермы сорбции электролита строились в координатах $\bar{c}$ –c ($\bar{c}$ – мг-экв/г сухого ионита, c – мг-экв/мл). При расчете $\bar{c}$ принята модель квазигомогенного набухшего ионита. Воспроизводимость коэффициентов межфазного распределения электролитов (K_d) оказалась не ниже ±10 отн. %.

Для интерпретации изотерм сорбции были использованы данные об активности воды (a_1) и данные об относительной степени оводнения (α) фазы ионита в зависимости от состава бинарного раствора. Активность воды рассчитана по данным о парциальной упругости ее паров [9]. Значения α были рассчитаны путем использования двух зависимостей: содержания воды в бинарном растворе (h, об. %) в зависимости от мольной доли этанола (N_2) (данные о плотности бинарных растворов взяты из [10]) и зависимости $\bar{N}_2$–N_2 (черта относится к фазе ионита); $\alpha = \bar{h}/h$. Значения $\alpha > 1$, так как изотерма $\bar{N}_2$–N_2 проходит ниже диагонали квадрата $\bar{N}_2$–N_2.

Значения $\bar{c}$, a_1, α и K_d не всегда были измерены при одинаковых значениях N_2, поэтому для обсуждения результатов оказалось целесообразным интерполировать эти величины для округ-

Параметры молекулярной сорбции галогенов калия. Обозначения см в тексте

N_2	$\bar{N}_2$	h, об. %	$\bar{h}$, об. %	α	KCl		KBr		KI	
					K_{d1}	K_{d2}	K_{d1}	K_{d2}	K_{d1}	K_{d2}
0.00					0.10		0.10		0.10	
0.10	0.06	70	80	1.14	0.10					
0.20	0.11	52	67	1.30	0.15	0.30	0.20	0.30	0.20	0.20
0.30	0.15	40	60	1.50	0.25	0.50	0.20	0.40	0.22	0.30
0.40	0.19	30	54	1.80	0.35	1.0	0.22	0.60	0.25	0.50
0.50	0.23	23	44	1.90	0.50	1.5	0.25	1.0	0.35	0.52
0.60	0.28	16	41	2.56	0.70	2.2	0.35	1.5	0.45	0.90
0.70	0.34	11	35	3.2	0.85	3.1	0.45	2.2	0.60	1.20
0.80	0.49	7	23	3.3						
0.90	0.70	3	11	3.3						

ленных значений N_2. В таком виде они приведены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В последние два десятилетия достигнуты значительные успехи в познании структурных свойств бинарных растворов вода–НЭ. Четкое изложение этих успехов дано в обзоре [11]. При сравнительно небольших концентрациях НЭ (до $N_2 \approx 0.2$) трехмерная квазитетраэдрическая структура воды укрепляется молекулами этанола благодаря гидрофобной гидратации углеводородных радикалов его молекул, что подтверждается возрастанием концентрации водородных связей между молекулами воды [12].

В широкой концентрационной области от $N_2 \approx$ ≈ 0.2 до 0.8 наблюдается микрорасслоение бинарного раствора с образованием двух микрофаз – полярной, состоящей из кластеров воды, и неполярной, образованной радикалами молекул НЭ, полярные группы которых образуют Н-связи с ОН-осцилляторами поверхности кластеров воды. В результате эти кластеры окружены поверхностными слоями гидрофобных радикалов молекул НЭ, которые по мере возрастания N_2 оказывают возрастающее влияние на уменьшение активности воды. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что в этой структурной зоне число контактов между молекулами воды и НЭ значительно меньше числа этих контактов в индивидуальных фазах, что является одним из доказательств существования микрорасслоения [11].

В третьей структурной зоне (от $N_2 \geq 0.8$ и выше) вода разрушает агрегаты НЭ с образованием водноцентрированных ассоциатов [12]. Можно показать, что зависимость a_1–N_2 (рис. 1) хорошо согласуется с представлениями о микрорасслоении второй структурной зоны. Например, при переходе от $N_2 = 0.05$ к 0.2 об. % воды в бинарном растворе уменьшается на 22%, а производная da_1/dN_2 изменяется от –0.6 до –0.3, т.е. при переходе от первой структурной зоны ко второй скорость падения активности воды не только не возрастает, но даже замедляется. Это может быть объяснено тем, что во второй структурной зоне начинают формироваться кластеры воды, молекулы которых связаны более слабыми Н-связями, чем Н-связи молекул воды со спиртами [13]. С другой стороны, при переходе от $N_2 = 0.4$ к 0.8 (т.е. к границе третьей зоны) об. % воды уменьшаются приблизительно на столько же, а da_1/dN_2 стремительно падает от –0.4 до –1.5. Это может быть объяснено тем, что в зоне микрорасслоения по мере возрастания N_2 размер кластеров воды уменьшается, а окружающая их гидрофобная ми-

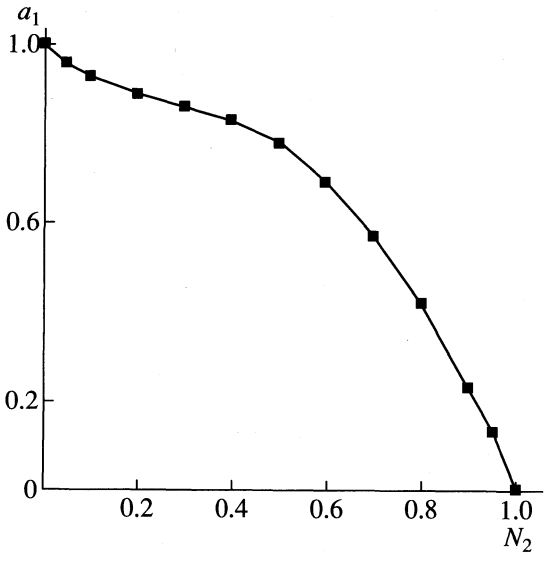


Рис. 1. Зависимость активности воды (a_1) от мольной доли этанола (N_2) в бинарной смеси вода–этанол.

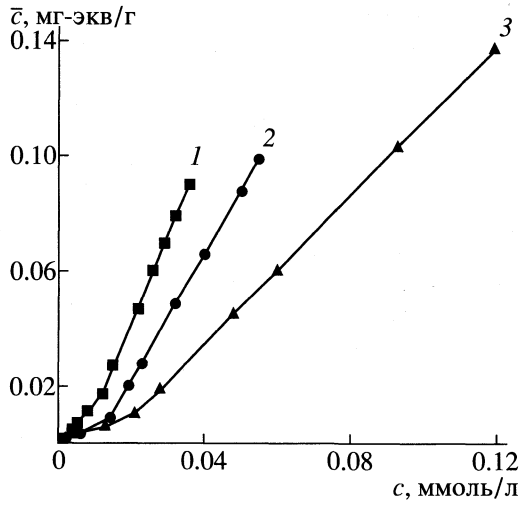


Рис. 2. Изотермы сорбции галогенидов калия катионитом КРС-8п(K^+) из водно-этанольных растворов (N_2 = 0.70): *1* – KCl, *2* – KBr, *3* – KI.

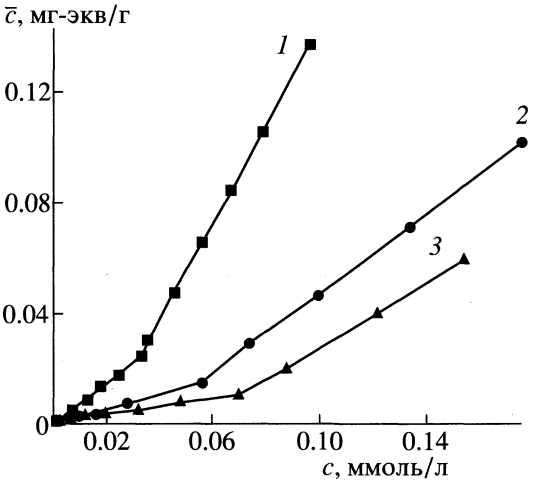


Рис. 3. Изотермы сорбции галогенидов калия катионитом КРС-8п(K^+) из водно-этанольных растворов: *1* – KCl (N_2 = 0.55), *2* – KBr (N_2 = 0.44), *3* – KI (N_2 = 0.44).

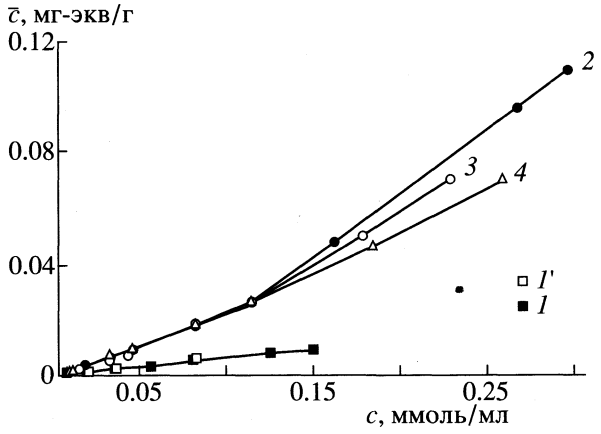


Рис. 4. Изотермы сорбции галогенидов калия катионитом КРС-8п(K^+) из водных (*1'*) и водно-этанольных растворов (*1–4*); KCl (*1*, *1'*, *2*), KBr (*3*), KI (*4*) при N_2 = 0.1 (*1*, *1'*) и 0.27 (*2–4*).

крофаза все более уплотняется, что затрудняет высвобождение воды из кластеров и резко уменьшает ее реакционную способность, что неизбежно должно привести к интенсивной ассоциации ионов электролита в ионные пары. Возникает вопрос о влиянии этого процесса на доннановскую и молекулярную сорбцию. Выяснение этого вопроса – основная цель настоящей работы.

На рис. 2–4 изображены изотермы молекулярной сорбции галогенидов калия при трех значениях N_2, охватывающих практически всю зону микрорасслоения. Эти изотермы при всех значениях N_2 однотипны, каждая из них состоит из двух линейных участков, переходящих друг в друга скачком подобно фазовому переходу. Первый участок изотермы описывает слабо протекающий сорбционный процесс ($K_{d1} < 1$), а второй описывает более интенсивно протекающий сорбционный процесс ($K_{d2} > 1$). Было установлено, что такая картина двухстадийной сорбции характерна только для концентрационной зоны микрорасслоения и не наблюдается при сорбции электролитов из воды или из первой и третьей структурных зон, причем резкость (характеризуемая уменьшением величины угла между линейными участками изотермы $\bar{c}$–c) двухстадийной картины сорбции из зоны микрорасслоения возрастает при переходе от малых значений N_2 к высоким (рис. 4–2).

При N_2 = 0.7 (рис. 2) активность воды весьма низка (a_1 = 0.55), а скорость ее уменьшения велика (da_1/dN_2 = –1.2). Поэтому следует ожидать, что в этом растворе изученные электролиты существуют преимущественно в виде плотно упакованных ионных пар, обладающих высоким сродством к фазам, обогащенным водой, в которых они распадаются на индивидуальные гидратированные ионы. Этот процесс термодинамически выгоден, так как индивидуальные ионы сольватируются сильнее, чем ионные пары [14]. При N_2 = 0.7 оводненность ионита высока: α = 3.2 (таблица). Поэтому мы полагаем, что высокая молекулярная сорбция электролитов из этого раствора (при сорбции KCl K_{d2} = = 3.2) протекает за счет перехода ионных пар в оводненный ионит в виде индивидуальных ионов.

Природу двухстадийности сорбционного процесса можно понять при допущении, что с самого начала протекают два процесса: первый – сорбция электролита под воздействием межфазного потенциала Доннана и второй – равновесный переход ионных пар из раствора в оводненный ионит в виде ионов. Первый процесс протекает с более высокой скоростью, чем второй, и быстро прекращается при достижении доннановского исключения электролита из фазы ионита, а второй, протекающий под воздействием более высокого сорбционного потенциала ($K_{d2} > K_{d1}$), продолжается вплоть до установления равновесия ионные пары – ионы. Поэтому при графическом изобра-

жении сорбционного процесса создается картина, аналогичная фазовому переходу, будто второй процесс начинается после завершения первого. В действительности же имеется некоторое наложение второго процесса на первый. Например, при сорбции KCl из расссматриваемого раствора $K_{d1} = 1$, в то время как при его сорбции из воды $K_{d1} = 0.10$ (таблица). Это является указанием на то, что оба процесса начинаются одновременно и имеется наложение второго процесса на первый доннановский. Естественно, что это наложение должно ослабляться по мере уменьшения концентрации этанола, что в действительности наблюдается (рис. 2–4), и величина K_{d1} постепенно приближается к его значению при $N_2 = 0$.

Характерно, что при $N_2 = 0.27$ наложение ионпарной сорбции на доннановскую настолько ослаблено, что все три изотермы Доннана сливаются и K_{d1} лишь вдвое больше, чем при доннановской сорбции всех трех солей из воды (таблица). Уменьшение величины K_{d1} с уменьшением концентрации этанола в бинарном растворе объясняется возрастанием активности воды, ослаблением процесса образования ионных пар электролита и уменьшением их вклада в свободную энергию сорбции (рис. 2–4). При зафиксированном значении N_2 молекулярная сорбция падает в ряду KCl > > KBr > KI. Это объясняется тем, что в данном ряду размер Cl-иона наименьший и KCl образует наиболее тесные, обладающие наибольшим сродством к иониту, ионные пары. С другой стороны, диполь–дипольные взаимодействия анионов с сорбционными центрами ионита также убывают в этом же направлении.

Таким образом, коэффициенты межфазного распределения электролитов, соответствующие аномальной молекулярной сорбции (K_{d2}), линейно возрастают по мере уменьшения активности воды в зоне микрорасслоения (рис. 5). Эта зависимость отражает образование ионных пар электролита и термодинамическую невыгодность их существования в концентрационной зоне микрорасслоения. Значения K_{d2} линейно возрастают с увеличением относительной степени оводнения (α) фазы ионита (рис. 5). Эта зависимость отражает сродство ионных пар к фазе ионита, которая обусловлена термодинамической выгодностью перехода ионных пар в индивидуальные ионы. Обе зависимости носят четко выраженный характер и представляют зеркальное отражение друг друга (рис. 5).

Следует ожидать, что если изотерма молекулярной сорбции неорганического электролита из бинарного раствора вода–НЭ носит двухстадийный характер, то в бинарном растворе протекает микрорасслоение. Полученные в работе результаты позволяют ожидать возможность создания метода ион-парной хроматографии неорганических электролитов, в которой неподвижной фазой является оводненный ионит, а подвижной фазой бинарная смесь вода–органический неэлектролит.

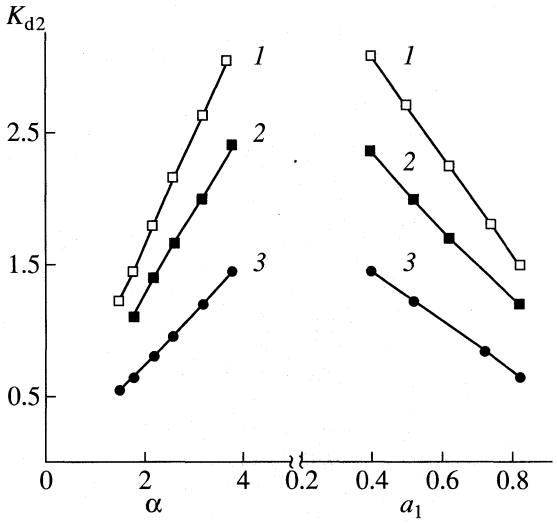


Рис. 5. Зависимости K_{d2} от α и от a_1: *1* – KCl, *2* – KBr, *3* – KI.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Katzin I.J., Gebert E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 801.
2. *Гельферих Ф.* Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 435.
3. *Старобинец Г.Л., Мечковский С.А.* // Журн. аналит. химии. 1961. Т. 16. Вып. 3. С. 319.
4. *Мечковский С.А.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 1. С. 127.
5. *Старобинец Г.Л., Максимова С.Г.* // Там же. 1980. Т. 54. № 8. С. 2079.
6. *Мечковский С.А.* Селективная сольватация и ионные процессы в контактных системах: Дис. ... докт. хим. наук. Минск, 1995.
7. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. С. 79.
8. *Никольский Б.П., Богатова Н.Т.* // Вестник ЛГУ. Сер. физ. химия. 1961. Вып. 3. С. 97.
9. *Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В.* Равновесие между жидкостью и паром. Ч. 1. М.–Л.: Наука, 1966. С. 280.
10. Справочник химика. М.–Л.: Химия, 1965. № 3. С. 552.
11. *Klose M., Naberukhin Iu.I.* // Z. Phys. Chem. Leipzig. 1986. V. 267. P. 1173.
12. *Franks Felix, Ann N.* // J. Acad. Sci. 1965. V. 125. P. 277.
13. *Kertes A.S., King C.I.* // Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 687.
14. *Шварц М.* // Ионы и ионные пары в органических реакциях. М.: Мир, 1975. С. 13.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2226–2232

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.543.544

МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ МЕТОДОМ НОРМАЛЬНО-ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2001 г. В. Н. Филимонов, О. В. Замуруев

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Поступила в редакцию 03.04.2001 г.

Предложен способ многопараметрической оптимизации состава трехкомпонентного элюента, основанный на симплекс-решетчатых планах Шеффе {3, 3}. Выбрана трехкомпонентная подвижная фаза оптимального состава н-гексан–1,2-дихлорэтан-этилацетат (74.95 : 24.95 : 0.10 об. %), обеспечивающая возможность эффективного разделения смеси четырех жирорастворимых витаминов А-ацетат, Е-ацетат, K_3 и D_2 на гидроксилированном силикагеле в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ.

Химическое строение жирорастворимых витаминов (ЖРВ) определяет их избирательную растворимость в неполярных и слабополярных органических растворителях. Наличие в их молекулярной структуре различных полярных функциональных групп – сложноэфирной (А-ацетат), сложноэфирной и гетероциклического кислородного атома (Е-ацетат), хиноидной (K_3), гидроксильной (D_2) [1] – позволяет предполагать, что нормально-фазовый (НФ) вариант высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) является наиболее перспективным методом исследования смесей данных сорбатов [2, 3].

При разделении ЖРВ возникают две проблемы, связанные с достижением оптимальных параметров элюирования: при высокой элюирующей силе подвижной фазы (ПФ) разрешение пиков А-ацетат и Е-ацетат стремится у нулю; при уменьшении элюирующей силы элюента разрешение всех пар хроматографических пиков достигает области оптимальных значений, но время удерживания D_2 велико.

Известно [4], что ПФ в жидкостных хроматографических системах выполняет две функции. С одной стороны, она обеспечивает перенос десорбированных молекул по колонке, что связано с физическими параметрами ПФ (вязкость, летучесть, плотность и др.). С другой стороны, варьирование химической природой ПФ дает возможность регулирования удерживания компонентов хроматографируемой смеси за счет изменения межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат–сорбент–элюент [4–8]. При правильном выборе сорбента, принципиально позволяющем провести селективное разделение смеси сорбатов, практически всегда возможно подобрать элюент оптимального состава, обеспечивающий эффективное разделение многокомпонентных смесей сорбатов. Однако оптимизация состава ПФ представляет собой весьма длительный, трудоемкий, энерго- и ресурсозатратный процесс.

Успешным решением данной проблемы может стать применение метода математического планирования эксперимента, позволяющего сократить объем экспериментальных исследований, получить уравнения связи изучаемых свойств с одним или несколькими параметрами хроматографической системы, обеспечить необходимую точность и достоверность прогнозирования хроматографического поведения сорбатов. Анализ уравнений связи дает возможность определять координаты экстремальных точек на диаграммах "свойство–состав", характеризующих оптимальные значения исследуемых величин. При этом сохраняется возможность графической интерпретации данных.

В настоящее время одним из наиболее распространенных и удобных методов планирования эксперимента при изучении диаграмм "свойство–состав" является метод симплексных решеток, и, в частности, симплекс-решетчатые планы, предложенные Шеффе [9]. Они обеспечивают равномерный разброс экспериментальных точек по $(q-1)$-мерному симплексу и составляют $\{q, l\}$-решетку, где q – число компонентов смеси, l – степень полинома. Данные планы являются насыщенными, т.е. по каждому компоненту имеется $(l+1)$ одинаково расположенных уровней $x_i = 0, 1/l, 2/l, \ldots, 1$ и берутся все возможные комбинации

с соответствующими значениями концентраций компонентов, и частично композиционными, что позволяет при минимальном дополнительном эксперименте перейти от планов низкого порядка к планам более высоких порядков при необходимости увеличения точности расчетов.

Цель настоящей работы – установление системы математических уравнений, адекватно описывающих хроматографическое поведение ЖРВ (А-ацетат, Е-ацетат, K_3, D_2) в условиях НФ ВЭЖХ на гидроксилированном силикагеле из трехкомпонентных ПФ и многопараметрическая оптимизация состава трехкомпонентного элюента для дифференцированного разделения смеси ЖРВ на выбранном сорбенте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились в условиях изократического элюирования на жидкостном хроматографе высокого давления "Цвет-304" (ОАО "Цвет", г. Дзержинск) со спектрофотометрическим детектором (λ = 254 нм), при температуре термостата колонок 298 K. Хроматографическая колонка (100 × 5.4 мм) была заполнена гидроксилированным силикагелем Silasorb-600 ("CHEMAPOL", Чехия) с удельной поверхностью 600 м^2/г и дисперсностью частиц 5 мкм. Подвижная фаза готовилась на основе *н*-гексана с добавками полярных модификаторов, относящихся к V (1,2-дихлорэтан) и VI (этилацетат) группам селективности по классификации Снайдера [7].

Расход элюента – 2.25 ± 0.05 см^3/мин. Применяемые растворители квалификации "х.ч." предварительно осушали с помощью CaH_2 (*н*-гексан, этилацетат) и $CaCl_2$ (1,2-дихлорэтан), а затем подвергали ректификации на насадочной колонке. Мертвый объем колонки измеряли по максимуму пика CCl_4 (t_{R_0} = 1.35 ± 0.01 мин). В качестве модельных соединений использовали ЖРВ фармакопейной чистоты: Е-ацетат (α-токоферилацетат), А-ацетат (ретинилацетат), K_3 (менадион), D_2 (эргокальциферол). Стандартные растворы ЖРВ в *н*-гексане готовили с концентрацией, мг/см^3: 8.00 (Е-ацетат), 0.70 (А-ацетат), 0.08 (K_3), 1.00 (D_2). Объем хроматографируемой пробы – 5 мкл. Оптимизацию состава трехкомпонентного элюента осуществляли по программе, составленной в среде математического пакета "MathCAD 2000".

Выбор композиционных факторов и параметров оптимизации

К композиционным факторам хроматографической системы относят [4] составы подвижной и неподвижной фаз. При оптимизации условий разделения модельной смеси ЖРВ в качестве изменяемых параметров (факторов), влияющих на хроматографическое разделение, были выбраны

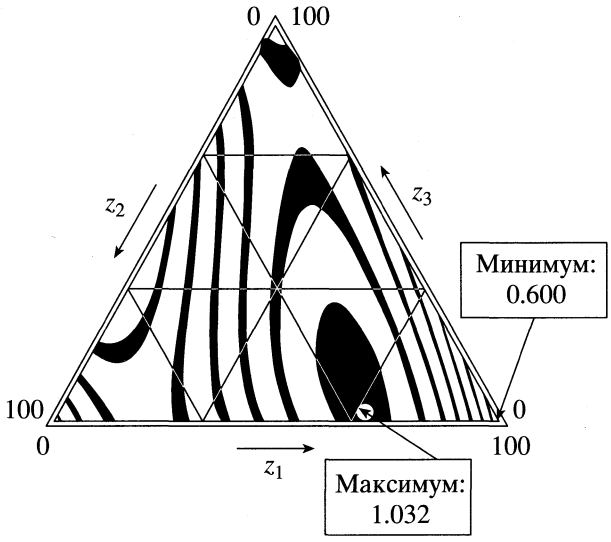


Рис. 1. Геометрический образ поверхности отклика, определяемой уравнением $\hat{R}_S = f(z_1, z_2, z_3)$, для пары витаминов А-ацетат/Е-ацетат при элюировании трехкомпонентной ПФ *н*-гексан–1,2-дихлорэтан–этилацетат (74.95 : 24.95 : 0.10).

концентрации в ПФ: *н*-гексана (x_1), модификаторов V (x_2) и VI (x_3) групп селективности. Основными параметрами оптимизации являлись факторы емкости (k'), разрешения (R_S), критерии асимметрии профилей хроматографических пиков (A_S) [3–7]:

$$k'_i = (t_{R_i} - t_{R_0})/t_{R_0},$$
$$R_{S_j} = 0.5(t_{R_{i+1}} - t_{R_i})/(\omega_{i+1} - \omega_i), \quad A_{S_i} = BC_i/AB_i, \qquad (1)$$

где t_R – время удерживания компонента, мин; ω – ширина хроматографического пика у основания, мин; AB, BC – полуширина пика на 1/10 его высоты, соответственно, во фронтальной и тыловой областях, мм; i – номер хроматографического пика, i = 1, 2, …, n; j – номер пары соседних пиков на хроматограмме, j = 1, 2,…, n – 1; n – число пиков на хроматограмме. Эффективное хроматографическое разделение смеси сорбатов характеризуется оптимальной областью значений параметров оптимизации [7]: $0.5 \le k' \le 20$, $R_S \ge 1.0$, $0.7 \le A_S \le 1.5$.

Характеристики сорбента Silasorb-600, перспективность применения которого установлена по результатам ранее проведенных работ [2, 3], были включены в число неизменяемых параметров, что позволило существенно сократить количество планируемых исследований. Поверхности отклика параметров оптимизации, построенные в координатах состава подвижной фазы, имеют сложный характер (рис. 1). В связи с этим для математического планирования эксперимента применялось планирование третьего порядка.

Таблица 1. Экспериментальные значения факторов емкости (k'), асимметрии пиков (A_S) и разрешения (R_S) витаминов при элюировании *н*-гексаном (1) и его смесями с модификаторами (2, 3) объемного содержания C (об. %)

Модификатор	C	k'				R_S			A_S			
		E A*	A E*	K_3	D_2	E/A A/E*	A/K_3 E/K_3*	K_3/D_2	E A*	A E*	K_3	D_2
1. Нет	0	32.0*	61.2*	63.1	238	2.35*	0.13*	6.64	–	–	–	–
2. Этилацетат	0.10	14.11*	23.44*	27.22	99.44	1.87*	0.60*	6.44	3.00*	3.04*	3.11	3.50
	0.30	7.27*	9.69*	12.20	67.89	1.15*	1.18*	10.08	2.96*	3.00*	3.00	3.10
	0.50	4.93*	5.89*	8.49	53.78	0.57*	1.56*	11.02	2.22*	2.30*	2.40	2.41
	0.75	3.78*	4.20*	6.00	40.56	0.30*	1.47*	12.44	1.47*	1.54*	1.67	1.73
	1.00	2.81*	3.20*	4.41	33.90	0.29*	1.21*	13.96	1.42*	1.50*	1.60	1.63
	2.00	1.45*	1.64*	2.33	18.44	0.18*	1.02*	9.93	1.00*	1.00*	1.00	1.05
3. 1,2-Дихлорэтан	5.00	6.92*	7.33*	12.96	75.04	0.27*	2.92*	8.48	1.71*	1.80*	1.92	3.20
	10.0	5.06	5.38	9.53	45.91	0.28	2.73	5.80	1.50	1.54	1.60	1.71
	15.0	3.85	4.11	7.09	33.04	0.29	2.59	5.64	1.40	1.41	1.44	1.50
	20.0	2.98	3.24	5.52	22.91	0.31	2.31	5.59	1.20	1.20	1.20	1.25
	25.0	2.40	2.64	4.64	19.43	0.32	2.27	6.47	1.05	1.05	1.10	1.15
	30.0	1.71	1.94	3.58	13.79	0.35	2.16	7.10	1.00	1.00	1.05	1.10

* Изменение порядка элюирования витаминов А-ацетат и Е-ацетат.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проследим влияние ПФ на хроматографическое удерживание молекул ЖРВ на основе анализа учета преобладающих межмолекулярных взаимодействий в системах "элюент–сорбат" и "элюент–сорбент". Количественную оценку доминирующих взаимодействий между сорбатом и элюентом можно провести по параметру растворимости Гильдебранта (δ) [7, 10]. Одноименные составляющие δ характеризуют способность растворителя к проявлению межмолекулярных взаимодействий различной природы: δ_d, δ_o, δ_a, δ_h – соответственно, дисперсионного, ориентационного (диполь-дипольного), протоноакцепторного, протонодонорного. Относительная энергия взаимодействия молекул ПФ с поверхностью адсорбента может быть охарактеризована параметром адсорбционной силы растворителя ε^0 [4].

Порядок выхода сорбатов из хроматографической колонки при элюировании чистым *н*-гексаном (δ = 7.3, δ_d = 7.3, $\delta_o = \delta_a = \delta_h$ = 0, ε^0 = 0.01): А-ацетат < Е-ацетат < K_3 < D_2 соответствует эмпирическому ряду удерживания [6] соединений на специфических силикагелях. Это позволяет утверждать, что удерживание ЖРВ на поверхности Silasorb-600 при элюировании *н*-гексаном в основном определяется специфическими взаимодействиями между полярными функциональными группами сорбатов и сорбента, на фоне слабых дисперсионных взаимодействий вещество–элюент. Согласно комплексной оценке эффективности разделения модельной смеси ЖРВ (табл. 1), элюирование *н*-гексаном приводит к неудовлетворительному разделению: k' для всех витаминов >20, R_S для пары Е-ацетат/K_3 много меньше 1.

Значительное различие в полярности молекул ЖРВ (μ, D: 2.30 А-ацетат, 2.60 Е-ацетат, 1.20 K_3, 2.21 D_2 [11]) позволяет предполагать, что введение в состав элюента полярного растворителя, способного к преимущественному проявлению диполь-дипольных взаимодействий, сделает разделение более селективным.

Для проверки высказанного предположения в качестве модификатора ПФ был опробован растворитель, относящийся к V группе селективности (1,2-дихлорэтан), с выраженной способностью к диполь-дипольным взаимодействиям (δ = 9.7, δ_d = 8.2, δ_o = 4.0, $\delta_a = \delta_h$ = 0, ε^0 = 0.20). Элюенты с добавками 1,2-дихлорэтана обеспечивают формирование профилей хроматографических пиков, подлежащих обработке при содержании модификатора не менее 5.0 об. % (табл. 1). Повышение концентрации 1,2-дихлорэтана до 10 об. % приводит к изменению последовательности элюирования ЖРВ: Е-ацетат < А-ацетат < K_3 < D_2, что, вероятно, связано с возрастанием роли диполь-дипольных взаимодействий модификатор–витамин.

Значения R_S для пар Е-ацетат/K_3 и K_3/D_2 во всем диапазоне изменения концентраций 1,2-дихлорэтана в подвижной фазе, больше 1; для пары Е-ацетат/А-ацетат в диапазоне от 10.0 до 30.0 об. % модификатора R_S возрастает и достигает максимума (0.35) при 30.0 об. %. Значения k' при содержании 1,2-дихлорэтана не менее 24.0 об. % являются оптимальными. Эффективность хроматографического разделения растет при введении в состав

элюента модификаторов, способных к проявлению диполь-дипольных взаимодействий (табл. 1). Однако достигнуть полного разрешения всех хроматографических пиков не удалось. Наибольшие трудности наблюдаются при разделении пары витаминов А-ацетата/Е-ацетат с одинаковыми сложноэфирными функциональными группами в молекулярной структуре.

Влияние сложноэфирных групп молекул модификатора проявляется неоднозначно. При введении в состав ПФ не менее 0.20 об. % этилацетата ($\delta = 8.6$, $\delta_d = 7.0$, $\delta_o = 3.0$, $\delta_a = 2.0$, $\delta_h = 0$, $\varepsilon^0 = 0.38$) идет формирование монослоя модификатора на поверхности сорбента. Это подтверждается линейным участком [12] зависимости $1/k' = A + BC_M$ (рис. 2), и положительным значением коэффициента A (A, B – эмпирические коэффициенты, C_M – молярная концентрация модификатора в ПФ). Во взаимодействии витамин–модификатор в большей степени проявляется диполь-дипольная, а во взаимодействии модификатор–сорбент протоноакцепторная составляющие ПФ. Значения R_S для всех пар витаминов > 1. Однако k' для D_2 превышает 20 и A_S витаминов выше 1.5. Увеличение содержания этилацетата до 1.8 об. % приводит к падению разрешения пиков А-ацетат/Е-ацетат на фоне уменьшения k' витаминов и повышения симметричности профилей хроматографических пиков (табл. 1). При концентрациях этилацетата в *н*-гексане более 1.8 об. % A_S и k' для всех витаминов входят в диапазон оптимальных значений, R_S для пары А-ацетат/Е-ацетат стремится к нулю. Порядок выхода ЖРВ аналогичен ряду элюирования *н*-гексаном.

Хотя бинарные смеси *н*-гексан–1,2-дихлорэтан и *н*-гексан–этилацетат не обеспечивают селективного и эффективного разделения четырехкомпонентной смеси ЖРВ, можно выделить оптимальные составы элюентов для отдельных пар сорбатов. Поэтому проведена оптимизация состава трехкомпонентного элюента *н*-гексан–1,2-дихлорэтан–этилацетат: при этом задача состояла в поиске состава элюента, обеспечивающего преимущественно диполь-дипольные и протоноакцепторные взаимодействия в системе сорбат–сорбент–элюент.

Область существования оптимального состава трехкомпонентного элюента определяли на главном концентрационном треугольнике "свойство–состав" (рис. 3). Она представляет собой параллелограмм $A_1A_2A_3A_4$, с вершинами, соответствующими составам трехкомпонентных подвижных фаз *н*-гексан–1,2-дихлорэтан–этилацетат ($x_1 : x_2 : x_3$ об. %): A_1(94.9 : 5.0 : 0.1), A_2 (94.0 : 5.0 : 1.0), A_3(69.0 : 30.0 : 1.0), A_4(69.9 : 30.0 : 0.1). Оптимизация состава элюента проведена с применением математического планирования эксперимента, основанного на симплекс-решетчатых планах Шеффе {3, 3}. Четырехстороннюю область $A_1A_2A_3A_4$ разделили произвольным образом на два независимых

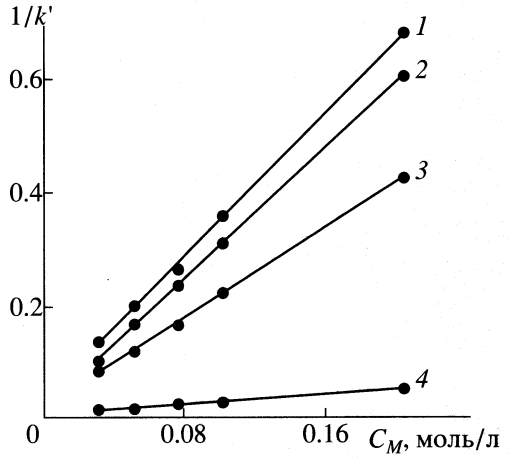


Рис. 2. Графики функции $1/k' = A + BC_M$: *1* – А-ацетат; *2* – Е-ацетат; *3* – K_3; *4* – D_2.

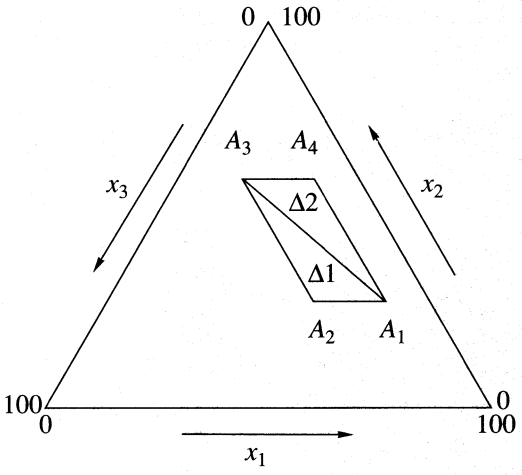


Рис. 3. Общий вид главного концентрационного треугольника "свойство–состав".

треугольных локальных симплекса Δ1 ($A_1A_2A_3$) и Δ2 ($A_1A_3A_4$), имеющих общую диагональ A_1A_3.

Для применения планов, используемых при изучении полных диаграмм, осуществили перенормировку факторов ($x_1 : x_2 : x_3$) в вершинах Δ1 и Δ2 в псевдофакторы ($z_1 : z_2 : z_3$) так, чтобы для всей области локального симплекса выполнялось условие $\sum_{m=1}^{3} z_m = 1$ [9]. Симплекс-решетчатые планы Шеффе {3, 3} для Δ1 и Δ2 представлены в табл. 2.

Полученные экспериментально (табл. 3) данные позволили получить уравнения регрессий третьего порядка, вида:

$$\hat{Y} = b_1z_1 + b_2z_2 + b_3z_3 + b_4z_1z_2 + b_5z_1z_3 + b_6z_2z_3 + b_7z_1z_2(z_1 - z_2) + b_8z_1z_3(z_1 - z_3) + b_9z_2z_3(z_2 - z_3) + b_{10}z_1z_2z_3, \quad (2)$$

Таблица 2. Симплекс-решетчатые планы Шеффе {3, 3} для трехкомпонентных ПФ *н*-гексан–1,2-дихлорэтан–этилацетат ($x_1 : x_2 : x_3$)

№	z_1	z_2	z_3	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
				Δ1 ($A_1A_2A_3$)			Δ2 ($A_1A_3A_4$)		
1	1	0	0	94.90	5.00	0.10	94.90	5.00	0.10
2	0	1	0	94.00	5.00	1.00	69.00	30.00	1.00
3	0	0	1	69.00	30.00	1.00	69.90	30.00	0.10
4	2/3	1/3	0	94.60	5.00	0.40	86.27	13.33	0.40
5	1/3	2/3	0	94.30	5.00	0.70	77.63	21.67	0.70
6	0	2/3	1/3	85.67	13.33	1.00	69.30	30.00	0.70
7	0	1/3	2/3	77.33	21.67	1.00	69.60	30.00	0.40
8	2/3	0	1/3	86.27	13.33	0.40	86.57	13.33	0.10
9	1/3	0	2/3	77.63	21.67	0.70	78.23	21.67	0.10
10	1/3	1/3	1/3	85.97	13.33	0.70	77.93	21.67	0.40

Обозначения: № – номер эксперимента.

Таблица 3. Характеристики удерживания и разделения витаминов при элюировании трехкомпонентной ПФ *н*-гексан–1,2-дихлорэтан–этилацетат в соответствии с составами, заданными симплекс-решетчатым планом Шеффе {3, 3}

№	k'				R_S			A_S			
	E A*	A E*	K_3	D_2	E/A A/E*	A/K_3 E/K_3^*	K_3/D_2	E A*	A E*	K_3	D_2
					Δ1 ($A_1A_2A_3$)						
1	11.44*	9.67*	15.00	84.11	0.97*	1.49*	5.18	2.38*	2.00*	2.00	3.25
2	2.29	2.82	4.33	32.56	0.57	1.35	8.44	1.00	1.00	1.42	2.67
3	0.58	1.02	1.80	7.67	0.66	0.85	4.40	1.00	1.00	1.00	1.00
4	4.78	4.78	7.44	53.44	0.00	1.71	8.63	1.67	1.67	1.47	5.60
5	3.11	3.67	5.53	40.56	0.46	1.50	9.52	1.00	1.00	1.45	2.71
6	1.11	1.71	2.82	16.56	0.72	1.11	6.51	1.00	1.00	1.00	2.33
7	0.78	1.33	2.33	11.00	0.63	1.13	5.57	1.00	1.00	1.00	1.37
8	1.91	2.78	4.56	24.11	0.82	1.46	7.49	1.00	1.00	1.33	2.66
9	0.87	1.67	2.78	13.00	0.90	1.22	5.68	1.00	1.00	1.00	1.39
10	1.42	2.11	3.44	19.67	0.83	1.33	7.30	1.00	1.00	1.07	2.40
					Δ2 ($A_1A_3A_4$)						
1	11.44*	9.67*	15.00	84.11	0.97*	1.49*	5.18	2.38*	2.00*	2.00	3.25
2	0.58	1.02	1.80	7.67	0.66	0.85	4.40	1.00	1.00	1.00	1.00
3	1.22	2.11	3.44	12.56	0.92	1.33	5.29	1.00	1.00	1.05	1.19
4	1.91	2.78	4.56	24.11	0.82	1.46	7.49	1.00	1.00	1.33	2.66
5	0.87	1.67	2.78	13.00	0.90	1.22	5.68	1.00	1.00	1.00	1.39
6	0.78	1.33	2.22	8.78	0.71	1.07	4.92	1.00	1.00	1.00	1.00
7	0.82	1.49	2.67	9.89	0.81	1.07	4.48	1.00	1.00	1.00	1.17
8	2.89	3.89	5.89	34.11	0.82	1.50	8.19	1.50	1.50	1.50	2.75
9	1.67	2.78	4.56	20.56	1.00	1.52	7.58	1.07	1.07	1.31	1.46
10	1.31	2.16	3.44	16.11	0.95	1.37	6.51	1.00	1.00	1.07	1.40

Обозначения см. табл. 1, 2.

Таблица 4. Значения коэффициентов b_k уравнений регрессий общего вида (2) для Δ2 (Δ1)

k	A	E	K_3	D_2	A/E	E/K_3	K_3/D_2	A	E	K_3	D_2
	k'				R_S			A_S			
1	11.440	9.670	15.000	84.110	0.970	1.490	5.180	2.380	2.000	2.000	3.250
	(11.440)	(9.670)	(15.000)	(84.110)	(0.970)	(1.490)	(5.180)	(2.380)	(2.000)	(2.000)	(3.250)
2	0.580	1.020	1.800	7.670	0.660	0.850	4.400	1.000	1.000	1.000	1.000
	(2.290)	(2.820)	(4.330)	(32.560)	(0.570)	(1.350)	(8.440)	(1.000)	(1.000)	(1.420)	(2.670)
3	1.220	2.110	3.440	12.560	0.920	1.330	5.290	1.000	1.000	1.050	1.190
	(0.580)	(1.020)	(1.800)	(7.670)	(0.660)	(0.850)	(4.400)	(1.000)	(1.000)	(1.000)	(1.000)
4	–20.790	–14.040	–21.285	–123.01	0.203	0.765	8.078	–3.105	–2.250	–1.508	–0.450
	(–13.140)	(–9.090)	(–14.310)	(–51.008)	(–2.430)	(0.833)	(10.193)	(–1.598)	(–0.743)	(–1.125)	(5.378)
5	–18.225	–11.498	–17.978	–94.500	–0.158	0.450	11.925	–1.823	–0.968	–0.540	–0.518
	(–20.790)	(14.040)	(–21.285)	(–123.01)	(0.203)	(0.765)	(8.078)	(–3.105)	(–2.250)	(–1.508)	(–0.450)
6	–0.450	–0.698	–0.788	–3.510	–0.135	–0.090	–0.653	0	0	–0.113	–0.045
	(–2.205)	(–1.800)	(–2.205)	(–28.508)	(0.270)	(0.090)	(–1.710)	(0)	(0)	(–0.945)	(0.068)
7	–17.415	–11.970	–17.685	–96.998	–1.238	0.180	10.463	–3.105	–2.250	–0.023	3.510
	(–9.315)	(–7.920)	(–11.115)	(–29.048)	(–4.005)	(1.103)	(1.328)	(1.418)	(2.273)	(–1.170)	(18.203)
8	–14.760	–9.518	–17.033	–69.525	–1.328	–0.495	4.365	–0.203	0.653	–0.855	4.073
	(–17.415)	(–11.970)	(–17.685)	(–96.998)	(–1.238)	(0.180)	(10.463)	(–3.105)	(–2.250)	(–0.023)	(3.510)
9	1.170	1.373	0.653	3.510	–0.090	1.080	4.973	0	0	0.113	–0.720
	(–1.620)	(–1.485)	(–2.385)	(–18.473)	(0.810)	(–1.260)	(–2.745)	(0)	(0)	(–0.945)	(2.723)
10	34.605	21.825	30.870	158.96	2.970	0.585	–16.110	2.363	0.653	–1.080	–8.123
	(17.955)	(10.170)	(16.110)	(19.598)	(8.483)	(–2.363)	(–14.760)	(1.688)	(–0.023)	(–0.158)	(–12.465)

которые связывают эмпирические оценки условного математического ожидания (в общем случае $\hat{Y}$) параметров оптимизации с факторами оптимизации. Расчет коэффициентов (b_k, где $k = 1, 2, \ldots, 10$) (табл. 4) для уравнений типа (2) осуществляли согласно [9]. С применением критерия Стьюдента была проверена значимость этих коэффициентов с доверительной вероятностью $\beta = 95\%$. Проверка адекватности полученных уравнений проведена по пяти дополнительным экспериментам в центре планов. Результаты обрабатывались с помощью критерия Фишера [9]. Установлено, что уравнения общей формулы (2) адекватно описывают результаты экспериментов с доверительной вероятностью 95%. Полученная система уравнений представляет собой математическую модель описания хроматографического поведения ЖРВ на гидроксилированном силикагеле из трехкомпонентных ПФ *н*-гексан–1,2-дихлорэтан–этилацетат. Графическая интерпретация регрессий (2) указывает на значительное взаимодействие основных факторов (гиперповерхности отклика сильно искривлены), что особенно заметно для зависимостей $\hat{R}_S = f(z_1\, z_2, z_3)$ (рис. 1).

На базе полученных регрессий (2) составлена система уравнений. Область поиска оптимальных составов трехкомпонентных ПФ ограничена диапазоном оптимальных значений основных критериев оптимизации (1) в рассматриваемых хроматографических системах, что математически описывается системой неравенств:

$$\left.\begin{array}{l} \max(\hat{k}_i'),\ \text{если}\ \max(\hat{k}_i') \le 0.5, \\ 0.5,\ \text{если}\ \min(\hat{k}_i') \le 0.5\ \text{и}\ \max(\hat{k}_i') > 0.5, \\ \min(\hat{k}_i'),\ \text{если}\ \min(\hat{k}_i') > 0.5 \end{array}\right\} \le \hat{k}_i' \le$$

$$\le \begin{cases} \min(\hat{k}_i'),\ \text{если}\ \min(\hat{k}_i') \ge 20, \\ 20,\ \text{если}\ \min(\hat{k}_i') < 20\ \text{и}\ \max(\hat{k}_i') \ge 20, \\ \max(\hat{k}_i'),\ \text{если}\ \max(\hat{k}_i') < 20, \end{cases} \tag{3}$$

$$\hat{R}_{Sj} \ge \begin{cases} \min(R_{Sj}),\ \text{если}\ \max(\hat{R}_{Sj}) < 1, \\ \text{иначе}\ 1, \end{cases} \tag{4}$$

$$\left.\begin{array}{l} \max(\hat{A}_{Si}),\ \text{если}\ \max(\hat{A}_{Si}) \le 0.7, \\ 0.7,\ \text{если}\ \min(\hat{A}_{Si}) \le 0.7\ \text{и}\ \max(\hat{A}_{Si}) > 0.7, \\ \min(\hat{A}_{Si}),\ \text{если}\ \min(\hat{A}_{Si}) > 0.7 \end{array}\right\} \le \hat{A}_{Si} \le$$

$$\le \begin{cases} \min(\hat{A}_{Si}),\ \text{если}\ \min(\hat{A}_{Si}) \ge 20, \\ 20,\ \text{если}\ \min(\hat{A}_{Si}) < 20\ \text{и}\ \max(\hat{A}_{Si}) \ge 20, \\ \max(\hat{A}_{Si}),\ \text{если}\ \max(\hat{A}_{Si}) < 20, \end{cases} \tag{5}$$

Таблица 5. Расчетные (экспериментальные) параметры разделения и удерживания синтетических жирорастворимых витаминов с Salasorb-600 при элюировании трехкомпонентными ПФ (*н*-гексан–1,2-дихлорэтан–этилацетат) оптимального состава ($x_1 : x_2 : x_3$, об. %)

Витамин	k'	R_S	A_S
	$x_1 = 74.95, x_2 = 24.95, x_3 = 0.10$		
A-ацетат	1.7647		1.0044
	(1.78)	1.0322	(1.00)
E-ацетат	2.6980	(1.02)	0.9833
	(2.74)	1.4824	(1.00)
K_3	4.5134	(1.47)	1.2369
	(4.60)	6.7700	(1.18)
D_2	18.4578	(6.90)	1.1313
	(19.36)		(1.16)
	$x_1 = 77.63, x_2 = 21.67, x_3 = 0.70$		
A-ацетат	0.8700		1.0000
	(0.88)	0.9000	(1.00)
E-ацетат	1.6700	(0.90)	1.0000
	(1.69)	1.2200	(1.00)
K_3	2.7800	(1.20)	1.0000
	(2.84)	5.6800	(1.00)
D_2	13.0000	(5.80)	1.3900
	(13.59)		(1.32)

где $\min(\hat{k}_i')$, $\max(\hat{k}_i')$, $\min(\hat{R}_{Sj})$, $\max(\hat{R}_{Sj})$, $\min(\hat{A}_{Si})$, $\max(\hat{A}_{Si})$ – соответственно, минимальное и максимальное значение фактора емкости, разрешения и критерия асимметрии хроматографического пика витаминов. Решение задач "максимина" для функций (2) осуществляли по программе, составленной в среде "MathCAD 2000" и реализующей алгоритм поиска экстремальных значений функций методом квази-Ньютона [13].

Совместное решение системы, составленной из уравнений регрессий (2) при соблюдении ограничений (3)–(5) в среде "MathCAD 2000" с применением стандартного блока Given...MinErr [13] позволило рассчитать оптимальные составы трехкомпонентных подвижных фаз *н*-гексан–1,2-дихлорэтан–этилацетат ($x_1 : x_2 : x_3$ об. %): Δ1 (77.63 : 21.67 : 0.70) и Δ2 (74.95 : 24.95 : 0.10).

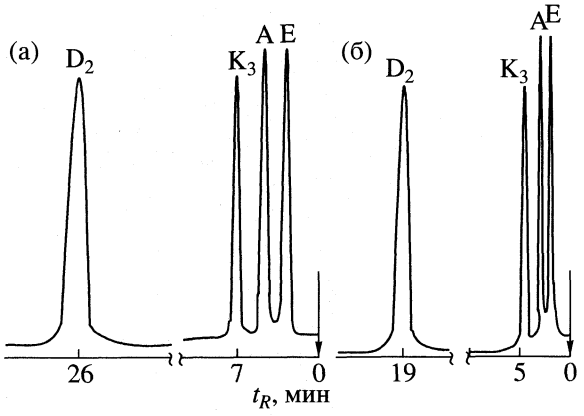


Рис. 4. Хроматограммы жирорастворимых витаминов, полученные при элюировании подвижными фазами *н*-гексан–1,2-дихлорэтан–этилацетат оптимальных составов, об. %: а – (74.95 : 24.95 : 0.10); б – (77.63 : 21.67 : : 0.70). Массы хроматографируемых витаминов, мкг: 3.5 (А-ацетат); 40.0 (Е-ацетат); 0.4 (K_3); 5.0 (D_2).

Результаты расчетов были проверены экспериментально (табл. 5). Установлена хорошая корреляция между расчетными и экспериментальными данными. Элюент состава *н*-гексан–1,2-дихлорэтан–этилацетат (74.95 : 24.95 : 0.10) обеспечивает эффективное разделение модельной смеси витаминов А-ацетат, Е-ацетат, K_3 и D_2. Хроматограммы разделения модельной смеси ЖРВ, полученные на оптимальных ПФ, представлены на рис. 4.

Таким образом, установлена система математических уравнений, адекватно описывающих хроматографическое поведение ЖРВ в условиях НФ ВЭЖХ на гидроксилированном силикагеле Silasorb-600 из трехкомпонентных ПФ *н*-гексан–1,2-дихлорэтан–этилацетат; показана перспективность применения рассмотренной многопараметрической процедуры оптимизации состава трехкомпонентного элюента для дифференцированного разделения модельной смеси А-ацетат, Е-ацетат, K_3 и D_2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Витамины / Под ред. М.И. Смирнова. М.: Наука, 1988. С. 5.
2. *Филимонов В.Н., Колосова И.Ф., Балятинская Л.Н.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 10. С. 1835.
3. *Филимонов В.Н., Замуруев О.В., Балятинская Л.Н., Колосова И.Ф.* // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 7. С. 732.
4. Аналитическая хроматография / К.И. Сакодынский, В.В. Бражников, С.А. Волков, В.Ю. Зельвенский, Э.С. Ганкина, В.Д. Шатц. М.: Химия, 1993. 464 с.
5. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
6. *Энгельгардт Х.* Жидкостная хроматография при высоких давлениях. М.: Мир, 1980. 248 с.
7. *Схунмакерс П.* Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989. 399 с.
8. *Heinisch S., Riviere P., Rocca J.L.* // J. Chromatogr. 1991. V. 32. P. 559.
9. *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. 268 с.
10. Современное состояние жидкостной хроматографии / Под ред. Дж. Киркленда. М.: Мир, 1974. 327 с.
11. *Филимонов В.Н., Замуруев О.В., Балятинская Л.Н., Колосова И.Ф.* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2000. Т. 43. № 5. С. 103.
12. *Сычев С.Н., Аксенова Н.С., Криволапов С.С.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 8. С. 1996.
13. *Очков В.Ф.* Mathcad 8 Pro для студентов и инженеров. М.: КомпьютерПресс, 1999. 523 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2233–2236

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ГАЛОГЕНАДАМАНТАНОВ

© 2001 г. Н. Ю. Львова, С. В. Курбатова, С. Н. Яшкин, Е. А. Колосова

Самарский государственный университет

Поступила в редакцию 22.01.2001 г.

Изучено хроматографическое поведение галогенпроизводных адамантана в условиях газо-жидкостной хроматографии на неподвижных фазах разной полярности. Представлены значения индексов удерживания соответствующих соединений. Показано влияние геометрических и электронных параметров на хроматографическое удерживание производных адамантана.

Проблема установления количественных соотношений структура–свойство и структура–активность до настоящего времени представляет интерес для теории и практики прогнозирования веществ с заданными свойствами [1, 2]. Весьма перспективны для исследования с этой точки зрения производные адамантана, многие из которых обладают широким спектром биологического действия. Активность производных адамантана объясняется ярко выраженной липофильной природой каркасного углеродного фрагмента адамантана, что определяет проницаемость или адсорбцию вещества на клеточных мембранах. Предполагается, что введение каркасных фрагментов вполне перспективно при получении препаратов пролонгированного действия. Производные адамантана широко используются также в качестве моделей для решения теоретических задач органической химии ввиду их особых свойств, связанных со структурой адамантанового каркаса [3]. Однако следует отметить, что основная доля публикаций по этой тематике посвящена преимущественно методам синтеза новых производных адамантана и исследованию их реакционной способности [4, 5]. Данные об исследовании их физико-химических и, в частности, хроматографических свойств весьма немногочисленны. В литературе практически отсутствуют сведения о хроматографическом поведении производных адамантана на неподвижных фазах и адсорбентах разной природы, а также о взаимосвязи между структурой, электронным строением этих соединений как полиэдранов и их сорбционными характеристиками. Мало данных о хроматографическом удерживании галогенпроизводных адамантана на неподвижных фазах разной полярности [6, 7]. В связи с этим цель нашей работы – исследование закономерностей хроматографического поведения данной группы соединений методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводили на газовом хроматографе “Цвет 500М” с пламенно-ионизационным детектором. Газом-носителем был азот, скорость 20 $см^3$/мин. Использовали стальные насадочные колонки размером 1 м × 3 мм с 15% неподвижных фаз на хроматоне N-AW, отмытом соляной кислотой (зернение 0.125–0.160 мм). В качестве неподвижных фаз (НФ) использовали апиезон L, полиметилсиликон ПМС-100, полиэтиленгликоль карбовакс 20М, циансиликон OV-275. Температура колонки 160°С, испарителя – 200°С. Для проведения анализа твердых образцов использовали их растворы в ацетоне, объем пробы 1 мкл. Расчет индексов удерживания (ИУ) осуществляли известным способом [8]. Полученные данные представлены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что основной вклад в хроматографическое удерживание производных адамантана в условиях ГЖХ вносит объемный адамантильный фрагмент, при этом хроматографическое поведение 1- и 2-производных адамантана оказывается различным [9]. Ранее нами было показано, что адамантильный фрагмент с заместителями в узловых положениях ведет себя подобно ароматическим системам, вступая в слабые специфические межмолекулярные взаимодействия с молекулами полярной НФ. Для производных адамантана, содержащих заместитель в мостиковом положении, функция адамантанового каркаса заключается в пространственном экранировании функциональной группы, характерном для обычных объемных углеводородных радикалов [10]. Из представленных в табл. 1 экспериментальных значений логарифмических индексов удерживания следует, что все рассмотренные галогенпроизводные адамантана сильнее удерживаются полярными неподвижными фазами. В целом удерживание

Таблица 1. Индексы удерживания галогенпроизводных адамантана на неподвижных фазах разной полярности (150°C)

Соединение	SE-30	ПМС-100	OV-275	Карбовакс 20М	Апиезон L
Адамантан	1120	1138	1283	1325	1216
1-Фторадамантан	1159			1512	
2-Фторадамантан	1182			1521	
1-Хлорадамантан	1300	1321	1570	1691	1350
2-Хлорадамантан	1350	1369	1610	1745	1420
1,3-Дихлорадамантан	1453	1474	1833	2013	1385
1,3,5-Трихлорадамантан	1582	1642	2067	2311	
1-Хлорметиладамантан	1409	–	–	1800	
1-Бромадамантан	1389	1417	1675	1817	
2-Бромадамантан	1433	1460	1719	1869	
1,3-Дибромадамантан	1590	1631	1987	2264	1461
1,3,5-Трибромадамантан	1779	1829	2273	2659	
1-Бромметиладамантан	1494	–	–	1925	

Таблица 2. Вклады атомов галогенов в хроматографическое удерживание галогенадамантанов

Соединение	SE-30	ПМС-100	OV-275	Карбовакс 20М
1-Хлорадамантан	180	183	287	366
2-Хлорадамантан	225	231	327	416
1,3-Дихлорадамантан	153	173	263	322
1,3,5-Трихлорадамантан	129	148	234	298
1-Хлорметиладамантан	269	–	–	485
1-Бромадамантан	269	279	392	492
2-Бромадамантан	313	322	436	544
1,3-Дибромадамантан	201	214	312	447
1,3,5-Трибромадамантан	189	198	286	395
1-Бромметиладамантан	354	–	–	610

2-галогенпроизводных оказывается выше, чем для производных с заместителем в положении 1.

Замена атома фтора на хлор и затем на атом брома приводит к особенно значительному росту ИУ на полярных неподвижных фазах. Так, например, при переходе от адамантана к фтор-, затем к хлор- и бромадамантану происходит возрастание индексов удерживания на карбоваксе 20М в среднем на 200, затем на ~400 и 500 ед. индекса соответственно вне зависимости от положения галогена в адамантановом каркасе. Этот факт может быть объяснен увеличением вклада индукционного взаимодействия за счет большей поляризуемости атома брома по сравнению с атомами фтора и хлора.

Из сопоставления полученных нами значений инкрементов индексов удерживания для атомов галогенов (табл. 2) с данными [11] следует, что на неполярных НФ эти величины для изомерных 1- и 2-производных являются промежуточными между соответствующими значениями ароматических (165 и 270 ед. индекса) и алифатических (260 и 350 ед. индекса для хлор- и бромзамещенных соответственно) галогенпроизводных. Аналогичным образом изменяются инкременты на полярных НФ: для ароматических галогенуглеводородов эти значения составляют ~270 и 385 ед. индекса, а для алифатических – 450 и 575 ед. индекса для хлор- и бромзамещенных соответственно. Таким образом, инкременты атомов галогенов в 1-производных адамантана оказываются ближе к инкрементам атомов галогенов в ароматических производных, а в 2-производных адамантана – к инкрементам алифатических галогенпроизводных. Промежуточные значения инкрементов атомов галогенов в 1-галогенадамантанах, по-видимому, могут быть объяснены влиянием эффекта клетки на удерживание, заключающегося, как известно, в перекрывании тыльных сторон гибридных орбиталей узловых атомов угле-

Таблица 3. Геометрические параметры (r, Å; ∠CCC, град) галогенциклогексанов [12]

X	r(C–H)	r(C–C)	r(C–X)	∠CCC
Cl	1.112	1.530	1.809	111.2
Br	1.112	1.530	1.967	111.3
F	1.112	1.530	1.41	111.5

Таблица 4. Значения дипольных моментов (D) производных адамантана и *трет*-бутила [13, 14]

X	1-Адамантил	2-Адамантил	*трет*-Бутил
–Cl	2.32	2.22	2.13
–Br	2.49	2.27	2.21
$–CH_2Cl$	2.02	–	1.97
$–CH_2Br$	2.10	–	–

рода [3]. Подтверждением существования эффекта клетки в галогенпроизводных адамантана могут служить, в частности, следующие факты. Длины связей C–Hal (Å) для галогенпроизводных бензола и *трет*-бутила [12] приведены ниже:

Hal	F	Cl	Br	I
Фенил	1.33	1.72	1.88	2.08
трет-Бутил	1.36	1.77	1.94	2.15

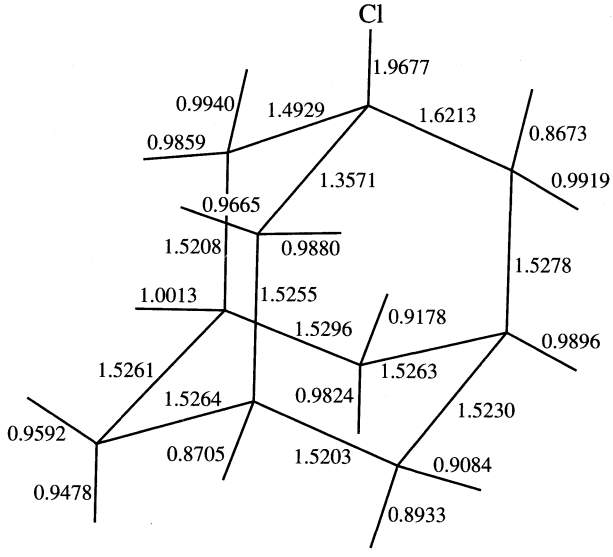
Из приведенных данных, а также представленных в табл. 3, 4 и на рисунке следует, что длина связи C–Hal в галогенадамантанах несколько отличается от таковой в галогеналканах, галогенаренах и галогенциклогексанах, причем для атома углерода в узловом положении адамантанового ядра связь C–Hal длиннее, чем в мостиковом. (В частности, в молекуле перфторадамантана связь C–F у третичного атома углерода равна 1.363 Å, а у вторичного атома углерода – 1.340 Å [12].)

Дипольные моменты галогенпроизводных адамантана по величине несколько выше, чем для соответствующих *трет*-бутилпроизводных, что может свидетельствовать о сильнее выраженном положительном индуктивном эффекте адамантила по сравнению с *трет*-бутильной группой [13, 14]. По-видимому, одной из причин относительно больших значений дипольных моментов галогенпроизводных адамантана является перекрывание орбиталей в центре ядра у адамантил-катиона, в результате чего положительный заряд молекулы находится не на атоме углерода, имеющем заместитель, а вблизи центра ядра адамантана.

Введение метиленовой группы между адамантилом и заместителем вызывает уменьшение дипольного момента, что, вероятно, вызвано ослаблением положительного индукционного эффекта адамантила за счет наличия CH_2-группы. 2-Галогензамещенные адамантаны имеют несколько меньшие величины дипольных моментов по сравнению с 1-производными, что, возможно, является результатом меньшей электронной плотности на атоме углерода в положении 2.

Особенности распределения электронной плотности в молекулах галогенадамантанов приводят к соответствующим изменениям характеристик хроматографического удерживания. При введении метиленового звена между атомом галогена и 1-адамантильным радикалом наблюдается заметное возрастание величин удерживания – на 105–110 ед. индекса как на полярной, так и на неполярной НФ. При этом инкремент метиленового звена окаызвается близким к значениям инкрементов CH_2-группы в ряду алифатических моногалогензамещенных углеводородов на тех же неподвижных фазах (95–100 ед. индекса). Из полученных данных следует также, что инкременты атомов галогенов в молекулах с мостиковым метиленовым звеном в пределах ошибки эксперимента близки к значениям инкрементов атомов галогенов в алифатических производных. По-видимому, этот факт является результатом отсутствия непосредственного влияния эффекта клетки на атом галогена в 1-галогенметиладамантанах, что приводит к адсорбционной эквивалентности атомов галогенов в галогенметиладамантанах и соответствующих алифатических производных.

Таким образом, хроматографическое удерживание галогенпроизводных адамантана определяется, прежде всего, наличием объемного адамантильного радикала, а также специфическим распределением электронной плотности в адамантановом каркасе, связанным с существованием эффекта клетки.



Длины связей (Å) в молекуле 1-хлорадамантана [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Голованов И.Б., Цыганкова И.Г.* // Журн. общ. химии. Т. 69. № 12. С. 2024.
2. *Раевский А.О., Сапегин А.М.* // Хим.-фарм. журн. 1990. № 1. С. 43.
3. *Багрий Е.И.* Адамантаны. Получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 265 с.
4. *Севостьянова В.В., Краюшкин М.М., Юрченко А.Г.* // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 10. С. 1721.
5. *Новиков И.А., Петров В.И., Орлинсон Б.С.* // Хим.-фарм. журн. 1996. № 2. С. 22.
6. *Степанов Ф.Н., Сребродольский Ю.И.* // Журн. орган. химии. 1966. Т. 2. № 9. С. 1633.
7. *Лейбзон В.Н., Майрановский С.Г., Краюшкин М.М. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 4. С. 764.
8. *Вигдергауз М.С., Семенченко Л.В., Езрец В.А., Богословский Ю.Н.* Качественный газохроматографический анализ. М.: Наука, 1978. 243 с.
9. *Hala S., Eyem J., Burchard J., Landa S.* // J. Chrom. Sci. 1970. V. 8. P. 203.
10. *Курбатова С.В., Яшкин С.Н., Моисеев И.К., Земцова М.Н.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 1654.
11. *Pacacova V., Feltl L.* Retencni indexy v plynove chromatographii. Praha: SNTL, 1986. 230 s.
12. *Shen Q., Peloqiun I.* // Acta Chem. Scandinavica. 1988. Ser. A42. P. 367.
13. *Мажейка И.Б., Янковская И.С., Полис Я.Ю.* // Журн. орган. химии. 1971. Т. 41. № 7. С. 1633.
14. *Мажейка И.Б., Янковская И.С., Полис Я.Ю.* // Там же. 1973. № 3. С. 490.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2237–2241

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183

РАСЧЕТ СОСТАВА ФАЗЫ ИОНИТА В РАВНОВЕСИИ С МНОГОКОМПОНЕНТНЫМ РАСТВОРОМ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2001 г. Г. Н. Альтшулер, О. Г. Альтшулер

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт угля и углехимии, Кемерово

E-mail: sorbent@kemnet.ru

Поступила в редакцию 12.03.2001 г.

Предложен и проверен на большом массиве экспериментальных тестовых систем метод расчета состава фазы ионита, приведенного в равновесие с многокомпонентным раствором электролитов.

Ионный обмен – один из фундаментальных обратимых процессов, протекающих в природе. Громадный практический и научный интерес представляет предрасчет равновесных составов при ионном обмене. Если в ионном обмене участвуют два типа ионов i и j с одинаковым знаком заряда, обменивающихся в эквивалентных соотношениях, то процесс ионного обмена можно описать уравнением

$$i + \bar{j} \rightleftharpoons \bar{i} + j, \qquad (1)$$

где черта обозначает принадлежность к полимерной фазе.

Равновесие (1) описывается термодинамической константой ионного обмена

$$K_{i/j} = \bar{a}_i a_j/(\bar{a}_j a_i), \qquad (2)$$

где a_i – активность компонента.

Величина $K_{i/j}$ рассчитывается по уравнению

$$\ln K_{i/j} = \int_0^1 \ln k^a_{i/j} d\bar{x}_i, \qquad (3)$$

предложенному в [1, 2], исходя из выбора ионитов в моноионной форме в качестве стандартных состояний компонентов i или j в полимере. В уравнении (3) $k^a_{i/j}$ – исправленный коэффициент селективности ионного обмена [3].

$$k^a_{i/j} = \bar{x}_i a_j/(\bar{x}_j a_i), \qquad (4)$$

где $\bar{x}_i$ – мольная доля компонента i в фазе ионита.

Состав фаз при ионном обмене в многокомпонентной системе, содержащей n одноименно заряженных ионов, определяется [4] решением системы из $n - 1$ однородных уравнений для исправленных коэффициентов селективности бинарных обменов и уравнения материального баланса. При этом предполагается, что коэффициенты селективности постоянны по всему составу фазы ионита [4]. Аналогичное решение получено для ионного обмена, осложненного комплексообразованием [5, 6].

В большинстве случаев при ионном обмене коэффициенты селективности ионного обмена являются функциями от ионного состава фаз и подобное решение приводит к систематическим отклонениям расчетных данных от экспериментальных [7]. Известные методы расчета состава фазы ионита для многоионного обмена, учитывающие зависимости коэффициентов селективности от состава фаз, имеют применение только в определенной области диаграммы составов [4] или требуют введения в уравнения подстановочных коэффициентов, дающих удовлетворительные результаты только после нескольких последовательных приближений [7]. Рассмотрены возможности определения состава ионита как доли структурных конформеров [8], на основе расчета электростатического потенциала слабокислотных [9] и хелатообразующих ионитов [10] по модели Гуи-Чэпмена, основанные на статистике распределения идеальных газов Максвелла–Больцмана.

Зависимость коэффициента селективности от состава объясняется [11] энергетической неоднородностью фазы ионита. Как правило, зависимость $k^a_{i/j}(\bar{x}_i)$ удается [5, 12] аппроксимировать уравнением прямой (5) в интервале составов $0 \le \bar{x}_i \le 1$

$$\ln k^a_{i/j} = A_{i/j} + B_{i/j}\bar{x}_i, \qquad (5)$$

где $A_{i/j}$ и $B_{i/j}$ – постоянные величины.

Отклонение экспериментальных данных от (5) вызывается взаимодействием сорбат–сорбат [13]. По-видимому, (5) отражает аддитивный вклад парциальных энергий Гиббса отдельных компонентов в общее изменение дифференциальной энергии Гиббса процесса ионного обмена (1). В этой связи в данной работе предпринята попытка рассмотрения фазы ионита как системы, состоящей из невзаимодействующих частей (например, из электриче-

ски нейтральных резинатов), в области существования (5).

Представим ионит как канонический ансамбль Гиббса. Каноническое распределение Гиббса [14] описывается уравнением

$$\rho = e^{(\Psi - \varepsilon)/\theta}, \quad (6)$$

где $\rho(\varepsilon)$ – плотность вероятности фазы с энергией ε, Ψ – некоторая постоянная, θ – модуль распределения.

По Гиббсу каноническое распределение "является простейшим из всех возможных, поскольку оно обладает тем свойством, что для системы, состоящей из невзаимодействующих частей, каждая часть будет распределена по такому же закону" [14, стр. 375].

Если $\theta \gg \psi - \varepsilon$, то ρ и ε связаны прямой пропорциональностью

$$\rho = 1 + (\psi - \varepsilon)/\theta. \quad (7)$$

Для ионита, содержащего два обменивающихся иона, $\ln k^a_{i/j}$ – непрерывная функция от энергии, изменяющаяся по всей изотерме ионного обмена от $\ln k^a_{i/j}$ (при $\bar{x}_i = 0$) до $\ln k^a_{i/j}$ (при $\bar{x}_i = 1$). При этом состав ионита, определяемый мольной долей компонента, соответствует плотности вероятности отдельных фаз, находящихся в статистическом равновесии. Другими словами, для бинарного обмена каноническое распределение по энергии приводит к линейной зависимости дифференциальной энергии (энергии Гиббса) ионного обмена (или логарифма исправленного коэффициента селективности) от мольной доли противоионов в фазе ионита. Это справедливо и для многокомпонентной системы, состоящей из невзаимодействующих частей, т.е. являющейся большим каноническим ансамблем. Для бинарной ионообменной системы уравнение взаимосвязи ρ и ε соответствует уравнению (5).

Так как $\ln k^a_{i/j}$ – непрерывная функция энергии ε, то представление об ионите как о каноническом ансамбле позволяет рассчитать $\ln K_{i/j}$ как среднюю величину $\ln k^a_{i/j}$ по фазовому пространству. Другими словами, если для фазы ионита справедливы линейные соотношения (5)–(7), то термодинамическая константа ионного обмена и исправленный коэффициент селективности связаны уравнением $\ln K_{i/j} = \langle \ln k^a_{i/j} \rangle$.

Равновесие бинарного ионного обмена, описываемое (5), – частный случай "ступенчатых" равновесий [15]. При многокомпонентном ионном обмене вид функции $\ln k^a_{i/j}(\bar{x}_i)$ зависит от места ионов i и j в ряду селективности. Для любой точки многоугольника составов должно выполняться условие

$$k^a_{i/k} = k^a_{i/j}/k^a_{k/j}. \quad (8)$$

В [5] показано, что (8) справедливо для расчета коэффициентов селективности бинарных обменов $k^a_{i/k}(\bar{x}_i)$ по известным функциям $k^a_{i/j}(\bar{x}_i)$ и $k^a_{k/j}(\bar{x}_k = 1 - \bar{x}_i)$. Для многокомпонентной ионообменной системы, содержащей n различных ионов с одинаковым знаком заряда, исправленный коэффициент селективности описывается уравнением

$$\ln k^a_{1/n} = A_{1/n} + \sum_{i=1}^{n} B_{i/n}\bar{x}_i, \quad (9)$$

где n – номер (место) иона в ряду уменьшения селективности ионита: $K_{1/n} > K_{2/n} > \ldots > K_{i/n} \ldots > 1$.

Для расчета равновесий с участием n обменивающихся ионов используем систему из $(n - 1)$ уравнений (9), уравнения

$$\sum_{i=1}^{m} \bar{x}_i = 1 \quad (10)$$

и $(n - 1)$ уравнений (4) для $k^a_{1/n}$.

Например, для расчета состава фазы сорбента в системе с четырьмя обменивающимися ионами использовалось решение системы уравнений

$$\begin{cases} \ln k^a_{1/2} = A_{1/2} + B_{1/2}\bar{x}_1, \\ \ln k^a_{1/3} = A_{1/3} + B_{1/3}\bar{x}_1 + B_{2/3}\bar{x}_2, \\ \ln k^a_{1/4} = A_{1/4} + B_{1/4}\bar{x}_1 + B_{2/4}\bar{x}_2 + B_{3/4}\bar{x}_3, \\ k^a_{1/2} = \bar{x}_1 a_2/(\bar{x}_2 a_1), \\ k^a_{1/3} = \bar{x}_1 a_3/(\bar{x}_3 a_1), \\ k^a_{1/4} = \bar{x}_1 a_4/(\bar{x}_4 a_1), \\ \bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \bar{x}_3 + \bar{x}_4 = 1. \end{cases} \quad (11)$$

Коэффициенты A и B находятся из экспериментальных изотерм независимых бинарных обменов по (5) и (8).

Предложенный метод проверен нами на обширном массиве экспериментальных данных о равновесиях ионного обмена в многокомпонентных системах, рекомендованном [7] для тестирования новых моделей. Нами выбраны следующие ограничения: равновесие ионного обмена рассматривалось на монофункциональных ионитах определенной химической структуры, например, стиролдивинилбензольных сульфокатионитах или анионитах, содержащих только группы бензил-

триметиламмония, при постоянной температуре и ионной силе растворов. Равновесные составы фаз рассчитывались для ионитов, все обменные центры которых были доступны для обменивающихся ионов (полная обменная емкость ионита не зависела от вида сорбируемого иона). Ионный обмен не сопровождался процессами комплексообразования в растворах и ионитах. Обнаружено полное соответствие расчетных и экспериментальных данных. Ниже приведены примеры сопоставления экспериментальных и расчетных составов.

Для одной из пробных систем, а именно системы с ионным обменом NH_4^+–Na^+–H^+ на ионите Дауэкс 50W × 12 по данным [7] для независимых бинарных обменов мы получили функции:

$$\ln k^a_{NH_4^+/H^+} = 1.213 - 0.937\overline{x_{NH_4^+}}, \quad (12)$$

$$\ln k^a_{NH_4^+/Na^+} = 0.428 - 0.359\overline{x_{NH_4^+}}, \quad (13)$$

которые использовали для расчета состава ионита Дауэкс 50W × 12 по (4), (9) для $k^a_{NH_4^+/Na^+}$ и $k^a_{NH_4^+/H^+}$ и уравнению материального баланса (10). Сравнение экспериментальных [7] и рассчитанных нами данных приведено в табл. 1.

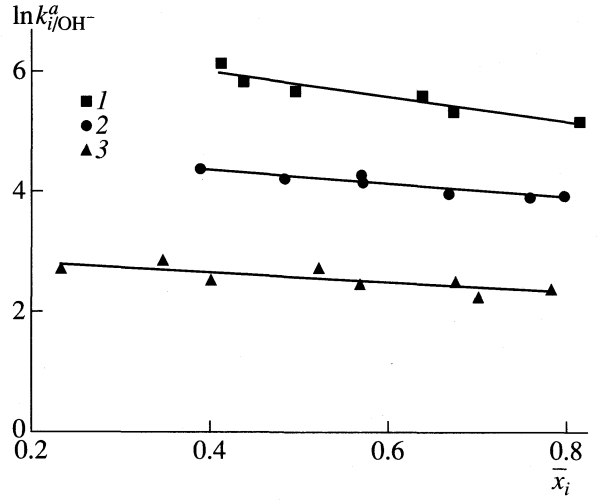
В литературе нами не обнаружено полных данных по составу фаз для систем с четырьмя обменивающимися ионами. В этой связи в данной работе экспериментально исследовано равновесие в системе, содержащей четыре аниона: салицилат (Sal^-), нитрат, хлорид и гидроксил с общим катионом натрия и анионит АВ-17-8 (объемная емкость 1.3 моля однозарядных ионов на 1 дм^3 Cl-формы ионита). Основанием для выбора данной системы являлось значительное различие в селективности анионита к выбранным ионам.

Сорбция проводилась в динамических условиях при постоянной температуре 298 K в ионообменных колонках диаметром 10 мм, заполненных анионитом. Через слой ионита пропускались растворы, содержащие два (Sal^-–OH^-, NO_3^-–OH^-, Cl^-–OH^-) и четыре вида конкурирующих ионов до установления равновесия, которое считалось достигнутым в случае совпадения концентрации ионов в фильтрате и исходном растворе в нескольких последовательных пробах. Как при бинарных обменах, так и в многокомпонентной системе ионная сила растворов оставалась постоянной 0.1 моль/дм^3. Во всех случаях концентрация Cl^- определялась методом меркуриметрии [16], OH^- – потенциометрическим титрованием до pH 7.0. Салицилат определяли фотометрически при длине волны 295 нм. Расчеты выполнены на PC AMD-K6.

Полученные нами экспериментальные данные о равновесном составе фаз при бинарных анионных обменах на анионите АВ-17-8 представлены

Таблица 1. Ионный состав катионита Дауэкс 50W × 12 при трехионном обмене NH_4^+–Na^+–H^+ по экспериментальным [7] (I) и расчетным (II) данным

$\bar{x}_{NH_4^+}$		$\bar{x}_{Na^+}$		$\bar{x}_{H^+}$	
I	II	I	II	I	II
0.123	0.117	0.142	0.159	0.735	0.724
0.132	0.125	0.066	0.085	0.802	0.79
0.115	0.105	0.268	0.285	0.617	0.61
0.104	0.097	0.384	0.391	0.512	0.512
0.096	0.090	0.483	0.486	0.421	0.424
0.085	0.085	0.573	0.572	0.342	0.343
0.082	0.081	0.654	0.654	0.264	0.265
0.079	0.078	0.727	0.732	0.194	0.190
0.072	0.074	0.804	0.810	0.124	0.116
0.224	0.218	0.062	0.076	0.714	0.706
0.215	0.207	0.132	0.145	0.653	0.648
0.201	0.189	0.250	0.264	0.549	0.547
0.186	0.176	0.358	0.367	0.456	0.457
0.165	0.166	0.461	0.459	0.374	0.375
0.438	0.427	0.201	0.216	0.361	0.357
0.404	0.408	0.308	0.308	0.288	0.284
0.388	0.394	0.392	0.394	0.220	0.212
0.374	0.381	0.474	0.476	0.152	0.143
0.360	0.372	0.555	0.555	0.085	0.073
0.558	0.553	0.048	0.055	0.394	0.392
0.540	0.540	0.104	0.106	0.356	0.354
0.521	0.517	0.193	0.203	0.286	0.280
0.498	0.498	0.282	0.291	0.220	0.211
0.486	0.484	0.362	0.375	0.152	0.141
0.625	0.632	0.055	0.052	0.320	0.316
0.611	0.620	0.104	0.101	0.285	0.279
0.154	0.158	0.549	0.544	0.297	0.298
0.146	0.151	0.629	0.626	0.225	0.223
0.139	0.146	0.704	0.704	0.157	0.150
0.131	0.142	0.781	0.782	0.088	0.076
0.361	0.357	0.059	0.065	0.580	0.578
0.347	0.343	0.119	0.126	0.534	0.531
0.328	0.321	0.224	0.235	0.448	0.444
0.304	0.304	0.331	0.332	0.365	0.364
0.285	0.290	0.422	0.421	0.293	0.289
0.468	0.472	0.448	0.456	0.084	0.072
0.269	0.279	0.509	0.504	0.222	0.217
0.261	0.271	0.585	0.584	0.154	0.145
0.250	0.264	0.657	0.662	0.093	0.074
0.456	0.463	0.063	0.060	0.481	0.477
0.447	0.450	0.115	0.115	0.438	0.435
0.592	0.598	0.191	0.193	0.217	0.209
0.557	0.567	0.361	0.362	0.082	0.071
0.699	0.706	0.053	0.050	0.248	0.244
0.681	0.694	0.102	0.097	0.217	0.209
0.678	0.683	0.142	0.142	0.180	0.175
0.669	0.674	0.182	0.186	0.149	0.140
0.653	0.658	0.265	0.271	0.082	0.071
0.758	0.776	0.059	0.048	0.183	0.176
0.746	0.765	0.106	0.094	0.148	0.141
0.739	0.757	0.146	0.138	0.115	0.105
0.734	0.747	0.186	0.182	0.080	0.071
0.573	0.580	0.276	0.280	0.151	0.140



Зависимости исправленных коэффициентов селективности k^a_{i/OH^-} бинарных обменов на анионите АВ-17-8 от мольной доли сорбируемых анионов: Sal^- (*1*), NO_3^- (*2*), Cl^- (*3*).

на рисунке. Равновесия при бинарных обменах описываются линейными функциями:

$$\ln k^a_{Sal^-/OH^-} = 6.88 - 2.18\overline{x}_{Sal^-}, \quad (14)$$

$$\ln k^a_{NO_3^-/OH^-} = 4.815 - 1.17\overline{x}_{NO_3^-}, \quad (15)$$

$$\ln k^a_{Cl^-/OH^-} = 3.00 - 0.872\overline{x}_{Cl^-}. \quad (16)$$

По полученным данным ряд селективности анионита к исследуемым анионам: $Sal^- > NO_3^- > Cl^- > OH^-$ соответствует последовательности констант равновесия [17] бинарных обменов на структурно идентичном анионите Дауэкс-1. Уравнения (14)–(16) использованы как основа для расчета многоионных равновесий по системе уравнений (11). В табл. 2 приведены экспериментальные и рассчитанные с использованием систем (4) и (11) данные о составе ионита АВ-17-8, находящемся в равновесии с водным раствором, содержащим четыре конкурирующих аниона.

Таблица 2. Результаты эксперимента (I) и расчетные (II) данные равновесия ионного обмена Sal^-–NO_3^-–Cl^-–OH^- на анионите АВ-17-8

$\bar{x}_{Sal^-}$		$\bar{x}_{NO_3^-}$		$\bar{x}_{Cl^-}$		$\bar{x}_{OH^-}$	
I	II	I	II	I	II	I	II
0.208	0.205	0.592	0.603	0.149	0.147	0.050	0.050
0.341	0.337	–	–	0.289	0.289	–	–
0.432	0.410	–	–	0.339	0.341	–	–
0.519	0.526	0.239	0.229	0.100	0.102	0.142	0.143
0.598	0.604	0.102	0.101	0.202	0.198	0.098	0.098

Для характеристики метода расчета возможно использовать среднее абсолютное отклонение по массиву, определяемое по формуле [7]

$$\Delta\bar{x} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{r=1}^{s}|\bar{x}_{ir\text{эксп}} - \bar{x}_{ir\text{расч}}|/ns, \quad (17)$$

где n – число обменивающихся ионов, s – число экспериментальных точек. Обработка данных табл. 1 по (17) дает $\Delta\bar{x} = 0.006$, что соответствует наиболее точным методам расчета, опубликованным ранее [7]. При обработке данных табл. 2, по (17) получено значение $\Delta\bar{x} = 0.005$. Это доказывает применимость метода для систем, содержащих четыре вида обменивающихся ионов. В этой связи мы считаем, что предложенный метод расчета ионного состава фазы сорбента может иметь практическое применение для любого числа обменивающихся ионов.

Таким образом, представление об ионите как о каноническом ансамбле объясняет линейную зависимость исправленного коэффициента селективности ионного обмена от состава ионита в бинарных и многокомпонентных системах и дает возможность предрасчета многоионных равновесий, не осложненных взаимодействиями сорбат–сорбат.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32589).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ekedahl E., Hogfeldt E., Sillen L.G.* // Acta Chem. Scand. 1950. V. 4. P. 556, 829, 1471.
2. *Bonner O.D., Argersinger W.J. (Jr.), Davidson A.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 1044.
3. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т. 1. М.: ВИНИТИ, 1979. 571 с.
4. *Tondeur D., Klein G.* // Ind. Eng. Chem. Fundamentals. 1967. V. 6. № 3. P. 351.
5. *Альтшулер Г.Н., Сапожникова Л.А., Кирсанов М.П.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 162.
6. *Альтшулер Г.Н., Богданова Д.Д.* // Там же. 1989. Т. 63. № 12. С. 3233.

7. *Солдатов В.С., Бычкова В.А.* Ионнообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988. 341 с.

8. *Солдатов В.С., Гоголинский В.И., Зеленовский В.М., Пушкарчук А.Л.* // Докл. АН. 1994. Т. 337. № 1. С. 63.

9. *Horst J., Holl W.H., Eberle S.H.* // Reactive Polymers. 1990. V. 13. P. 209.

10. *Holl W.H., Horst J., Wernet M.* // Ibit. 1991. V. 14. P. 251.

11. *Reichenberg D., McCauley D.J.* // J. Chem. Soc. 1955. P. 2731.

12. *Альтшулер Г.Н., Шкуренко Г.Ю.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 1474.

13. *Dmitrienko L.V., Hall D.K.* // J. Chem. Soc. 1965. P. 5570.

14. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.

15. *Бьеррум Я.* Образование амминов металлов в водном растворе. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 308 с.

16. *Алексеевский Е.В., Гольц Р.К., Мусакин А.П.* Количественный анализ. М.: Госхимиздат, 1957. 632 с.

17. *Peterson S.* // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1953. V. 57. P. 144.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2242–2248

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.127

СВЕРХБЫСТРЫЙ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА НА СВОБОДНЫЙ РАДИКАЛ

© 2001 г. Г. Грампп*, А. И. Иванов, А. В. Кучин****

**Институт физической и теоретической химии, Технический университет, Грац, Австрия*

***Волгоградский государственный университет*

Поступила в редакцию 19.12.2000 г.

В рамках стохастического подхода исследована динамика сверхбыстрого заселения триплетного состояния донора, опосредованного фотоиндуцированным переносом электрона из синглетного состояния донора на свободный радикал. Получены аналитические выражения для вероятности заселения триплетного состояния в рамках модели, включающей несколько координат реакции дебаевского типа. Сформулированы правила, которым подчиняется вероятность заселения триплетного состояния донора.

Как известно, на любой внутримолекулярный или межмолекулярный фотохимический процесс существенное воздействие оказывает окружающая среда [1]. Среда изменяет энергетику молекулы и, что бывает более важно, открывает новые каналы дезактивации возбужденных состояний. Непосредственным проявлением подобного рода воздействий является тушение флуоресценции и фосфоресценции возбужденных молекул. Особенности тушения флуоресценции свободными радикалами связаны прежде всего с подавлением запрета на синглет-триплетные переходы в возбужденной молекуле в присутствии спина радикала, в которых полный спин системы молекула плюс радикал сохраняется [2–20]. Естественно, степень подавления спинового запрета зависит от величины обменного взаимодействия между радикалом и возбужденной молекулой [14–16]. В результате, радикал может индуцировать или усиливать мультиплетные переходы в возбужденной молекуле, т.е. действовать как катализатор интеркомбинационных переходов (enhanced intersystem crossing).

Тушение флуоресценции и фосфоресценции свободными радикалами может осуществляться несколькими механизмами: безызлучательные переходы, синглет-дублетный и триплет-дублетный перенос энергии, перенос заряда и так далее. Тушение по механизму триплет-дублетного переноса энергии наблюдалось в [5–7]. Проявление ускоренных интеркомбинационных переходов отмечалось в процессах тушения 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинилоксилом (TEMPO) или его производными в качестве свободного радикала [13–14].

Перенос электрона также может оказывать влияние на процесс заселения триплетного состояния, так как образовавшаяся ионная пара эволюционирует по одному из трех конкурирующих путей: рекомбинация заряда с образованием исходной молекулы в триплетном или синглетном состоянии, либо диффузионное разделение ионов [17]. Причем рекомбинация зарядов может происходить как из релаксированного, так и из нерелаксированного состояния [18]. В последнем случае рекомбинация протекает как сверхбыстрый процесс, так как интервал времени между прямым и обратным переносом электрона меньше времени колебательной релаксации. Хотя в литературе обсуждалась возможность тушения флуоресценции путем переноса электрона на свободный радикал, насколько нам известно, такие процессы до сих пор не наблюдались. В связи с этим несомненный интерес представляет выяснение условий, наиболее благоприятных для наблюдения таких процессов.

Возможность сверхбыстрого заселения триплетного состояния донора в процессах фотоиндуцированного переноса электрона из синглетного состояния донора на парамагнитный центр была рассмотрена в [19] в рамках простейшей модели, включающей одну координату реакции. Здесь было показано, что данный процесс может служить эффективным механизмом синглет-триплетной конверсии в электронновозбужденном доноре.

Реальные системы количественно могут быть описаны лишь в рамках моделей, включающих несколько координат реакций, соответствующих реорганизации внутримолекулярных и межмолекулярных степеней свободы. В данной статье мы рассмотрим механизм, приводящий к заселению триплетного состояния донора, который включает короткоживущее состояние с переносом заряда. Этот процесс может быть представлен следующей схемой

$$(M^*\cdots\dot{R})_{1/2} \longrightarrow (M^+\cdots R^-)_{1/2} \longrightarrow (M^T\cdots\dot{R})_{1/2}.$$

Здесь индекс 1/2 обозначает полный спин системы, который, естественно, сохраняется, M* – молекулу в синглетном возбужденном состоянии, играющую роль донора электрона, $\dot{R}$ – радикал, M^+ – радикал–катион, R^- – анион в синглетном или триплетном состояниях, M^T – молекулу в триплетном состоянии.

Образовавшееся после переноса электрона состояние начинает эволюционировать в направлении равновесия колебательной подсистемы. Если в процессе релаксации система приобретает благоприятную конфигурацию, то возможен обратный перенос электрона в триплетное состояние донора. Целью данной работы является исследование особенностей указанного процесса, расчет его характеристик, а также выяснение условий, наиболее благоприятных для его наблюдения в рамках модели с несколькими координатами реакции.

МОДЕЛЬ

Модель, описывающая рассматриваемые здесь процессы, должна включать не менее трех состояний. В терминах поверхностей потенциальной энергии такая модель представлена на рис. 1. В результате фотовозбуждения система попадает в состояние U_1, которое в нашей модели является начальным. Оно соответствует состоянию $(M^*\cdots\dot{R})_{1/2}$. Далее протекает термический переход в состояние с переносом заряда U_2 (состояние $(M^+\cdots R^-)_{1/2}$ в окрестности перевальной точки $y^\#$. После перехода системы на терм U_2 ядерная подсистема оказывается в неравновесном состоянии. Волновой пакет начинает двигаться вниз под воздействием потенциальной силы $-\partial U_2/\partial y$ и через промежуток времени t^* достигнет точки y^* пересечения термов U_2 и U_3. После прохождения области пересечения волновой пакет разделится на два – один продолжит движение по терму U_2, другой – перейдет на поверхность U_3 (состояние $(M^T\cdots\dot{R})_{1/2}$. Интенсивности пакетов будут определяться вероятностью W_3 перехода с терма U_2 на терм U_3 и вероятностью $W_2 = 1 - W_3$ остаться на терме U_2 соответственно.

В данной работе мы будем рассматривать динамику электронного перехода в этой трехуровневой системе в рамках стохастического подхода [21–24]. Как известно, электронный переход локализован в узкой окрестности точки пересечения термов. Если области прямого и обратного переходов не перекрываются, то эффектами когерентности переходов можно пренебречь и рассматривать каждый из них независимо в рамках соответствующей двухуровневой модели. В дальнейшем мы ограничимся этим случаем.

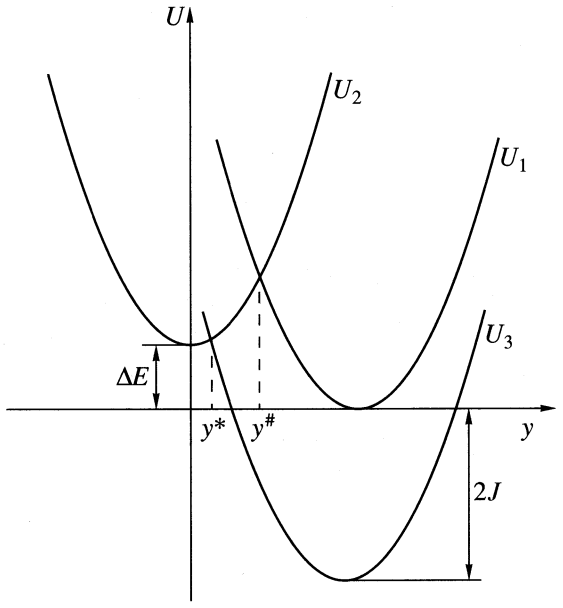


Рис. 1. Сечение поверхностей потенциальной энергии вдоль координаты реакции.

Динамика электронного переноса в рамках стохастического подхода для двухуровневой модели описывается уравнениями Лиувилля для матрицы плотности, которые для обратного перехода имеют вид [21–24]:

$$\frac{\partial \varrho_{22}}{\partial t} = \frac{\Delta}{2i}(\varrho_{32} - \varrho_{23}) + L_2\varrho_{22},$$

$$\frac{\partial \varrho_{33}}{\partial t} = -\frac{\Delta}{2i}(\varrho_{32} - \varrho_{23}) + L_3\varrho_{33},$$

$$\frac{\partial \varrho_{23}}{\partial t} = \frac{\Delta}{2i}(\varrho_{33} - \varrho_{22}) + \frac{U_2 - U_3}{i}\varrho_{23} + L\varrho_{23}, \qquad (1)$$

$$\frac{\partial \varrho_{32}}{\partial t} = -\frac{\Delta}{2i}(\varrho_{33} - \varrho_{22}) - \frac{U_2 - U_3}{i}\varrho_{32} + L\varrho_{32},$$

где Δ – электронный матричный элемент перехода, $L = (L_2 + L_3)/2$. Вид операторов L_2 и L_3 определяется динамическими свойствами координаты реакции. Если движение вдоль координаты реакции является диффузионным, то операторы L_2 и L_3 могут быть записаны в виде [24]:

$$L_i = \sum_j \frac{y_{j3}}{\tau_j}\left[\frac{\partial^2 U_i}{\partial y_j^2} + \frac{\partial U_i}{\partial y_j}\frac{\partial}{\partial y_j} + k_B T\frac{\partial^2}{\partial y_j^2}\right]. \qquad (2)$$

Полагаем, что сечение поверхности потенциальной энергии вдоль координат реакции для начального состояния U_1, состояния с переносом за-

ряда U_2 и конечного состояния U_3 могут быть представлены в виде:

$$U_1 = \frac{1}{2}\sum\Omega_i^2(y_i - y_{i1})^2, \quad U_2 = \frac{1}{2}\sum\Omega_i^2 y_i^2 + \Delta E,$$
$$U_3 = \frac{1}{2}\sum\Omega_i^2(y_i - y_{i3})^2 - 2J, \qquad (3)$$

где ΔE – энергия прямого электронного перехода, $2J$ – величина синглет-триплетного расщепления донора. В дальнейшем важную роль играет перевальная точка $y_i^{\#}$, координаты которой определяются из условия минимума потенциальной энергии вдоль гиперплоскости пересечения термов U_1 и U_2 и могут быть записаны в виде:

$$y_i^{\#} = (y_{i1}/2)[1 - \Delta E/E_{rf}], \qquad (4)$$

где $E_{rf} = \sum\Omega_i^2 y_{i1}^2/2$ – энергия реорганизации прямого перехода. С учетом локализации перехода можем полагать, что в результате прямой термической реакции частицы появляются на терме U_2 в узкой окрестности перевальной точки $y_i^{\#}$.

УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ ОБРАТНОГО СВЕРХБЫСТРОГО ПЕРЕХОДА

Между прямым и обратным переходом частицы движутся по поверхности потенциальной энергии U_2 и испытывают действие трения и случайных сил, что и приводит к стохастическому процессу (1). На языке функций распределения ансамбль частиц описывается пакетом, который в начальный момент времени локализован в окрестности точки $y_i^{\#}$ и далее движется в соответствии с динамическими законами. Для данной модели движение центра тяжести пакета подчиняется уравнениям $\tau_i\dot{y}_i + y_i = 0$. Используя начальное условие $y_i(0) = y_i^{\#}$, получаем

$$y_i(t) = y_i^{\#}\exp(-t/\tau_i). \qquad (5)$$

Если данная траектория проходит через гиперплоскость пересечения поверхностей U_2 и U_3, то возможен обратный переход. Гиперплоскость пересечения термов U_2 и U_3 задается уравнением

$$\sum_i^N \Omega_i^2 y_{i3} y_i - E_{rr} + \Delta E + 2J = 0, \qquad (6)$$

где энергия реорганизации обратного перехода $E_{rr} = \sum\Omega_i^2 y_{i3}^2/2$. Пересечение траекторией (5) гиперплоскости (6) означает, что существует такой момент времени t^*, в который точка (5) принадлежит гиперплоскости (6), т.е. выполняется условие

$$\sum_i^N \Omega_i^2 y_{i3} y_i^{\#}\exp(-t^*/\tau_i) - E_{rr} + \Delta E + 2J = 0. \qquad (7)$$

Здесь t^* имеет смысл промежутка времени между прямым и обратным переходами.

Рассмотрим условия, при которых возможен обратный сверхбыстрый переход. В модели с одной координатой реакции эти условия наиболее простые. Из рис. 1 видно, что здесь обратный сверхбыстрый переход существует, если точка пересечения y^* термов U_2 и U_3 находится между начальной точкой $y^{\#}$ и минимумом потенциала U_2. Подчеркнем, что в этом случае положение точки обратного перехода y^* полностью определяется геометрией термов из условия $U_2 = U_3$, т.е. энергетикой процесса, и совершенно не зависит от динамических свойств системы, входящих в описание через время релаксации τ.

В системе с несколькими координатами реакции ситуация становится значительно сложнее. Однако и в этом случае анализ легко может быть формализован. С математической точки зрения, условия, при которых возможен обратный сверхбыстрый переход, сводятся к существованию положительных решений уравнения (7), поскольку для осуществления обратного сверхбыстрого перехода необходимо пересечение траектории (5) и плоскости (6) и каждому такому пересечению соответствует действительное положительное решение уравнения (7).

Рассмотрим подробнее случай двух координат реакции. Для качественного исследования задачи перепишем (7) в виде

$$f(t) = b, \qquad (8)$$

где $f(t) = \sum a_i\exp(-t/\tau_i)$, $a_i = \Omega_i^2 y_{i3} y_i^{\#}$, $b = E_{rr} - \Delta E - 2J > 0$. Свойства решений определяются знаками коэффициентов a_i, поэтому всю область значений параметров естественно разбить на четыре сектора.

1. $a_1 > 0, a_2 > 0$. Функция $f(t)$ монотонно убывает от своего максимального значения $a_1 + a_2$ до нуля. Уравнение (8) имеет единственное решение, если выполняется условие $a_1 + a_2 > b$. В противном случае решений нет.

2. $a_1 > 0, a_2 < 0$. Для определенности полагаем, что $\tau_1 < \tau_2$. Хотя поведение функции $f(t)$ в этом случае может быть немонотонным, однако нетрудно показать, что при условии $a_1 + a_2 > b$ существует единственное решение уравнения (8). В противном случае решений нет.

3. $a_1 < 0, a_2 > 0$. Уравнение (8) имеет единственное решение, если $a_1 + a_2 > b$. Если $a_1 + a_2 < b$ и $f(t_m) > b$, где максимальное значение функции

$$f(t_m) = a_2\frac{\tau_2 - \tau_1}{\tau_2}\left|\frac{a_2\tau_1}{a_1\tau_2}\right|^{\frac{\tau_1}{\tau_2-\tau_1}}, \qquad (9)$$

то существуют два решения (11). Если $a_1 + a_2 < b$ и $f(t_m) = b$, то имеется одно решение, соответствующее касанию траектории и линии пересечения термов. Во всех остальных случаях решений нет.

4. $a_1 < 0, a_2 < 0$. Решений нет.

Подчеркнем, что в случае двух и более координат реакции положение точки y_i^* обратного перехода зависит как от энергетических параметров, так и от динамических τ_i и для ее определения необходимо использовать уравнения (5).

Относительно случая N координат реакции отметим, что число действительных положительных решений уравнения (7) может изменяться от нуля до N в зависимости от величины параметров.

РАСЧЕТ ВЕРОЯТНОСТИ ОБРАТНОГО ПЕРЕХОДА

Используя хорошо известное предположение о локализации недиагональных элементов матрицы плотности $\varrho_{23}(y)$ и $\varrho_{32}(y)$ в области пересечения термов [21]

$$\varrho_{32} - \varrho_{23} = \pi i\Delta(\varrho_{33} - \varrho_{22})\delta(U_2 - U_3),$$

где $\delta(y)$ – дельта-функция, систему уравнений (1) преобразуем к виду:

$$\frac{\partial\varrho_{22}}{\partial t} = \frac{\pi\Delta^2}{2}(\varrho_{33} - \varrho_{22})\delta(U_2 - U_3) + L_2\varrho_{22},$$

$$\frac{\partial\varrho_{33}}{\partial t} = -\frac{\pi\Delta^2}{2}(\varrho_{33} - \varrho_{22})\delta(U_2 - U_3) + L_3\varrho_{33}.$$

Примем во внимание, что в данной модели вероятность перехода с терма на терм определяется наклонами термов в точке их пересечения и средней скоростью прохождения области пересечения термов (при заданном значении электронного матричного элемента перехода). Так как средняя скорость частиц зависит только от величины потенциальной силы, действующей на них в данный момент времени, и не зависит от предыстории движения и переход локализован в точке пересечения термов, то при расчете вероятности перехода параболические термы можно заменить касательными к ним в точке их пересечения, не изменяя вероятность перехода [25, 26]. Переход к плоским термам позволяет еще более упростить расчет, сведя динамическую задачу к стационарной. Для этого предполагаем, что имеется источник частиц, расположенный в окрестности перевальной точки $y_i^{\#}$ и он стационарен. В результате получим стационарную задачу, которой соответствуют уравнения [25, 26]

$$f\prod_j\delta(y_j - y_j^{\#}) +$$

$$+ \frac{\pi\Delta^2}{2}(\varrho_{33} - \varrho_{22})\delta(U_3 - U_2) + L_2^{(1)}\varrho_{22} = 0,$$

$$-\frac{\pi\Delta^2}{2}(\varrho_{33} - \varrho_{22})\delta(U_3 - U_2) + L_3^{(1)}\varrho_{33} = 0,$$

где

$$L_j^{(1)} = \sum_i\left[A_{ji}\frac{\partial}{\partial y_i} + B_i\frac{\partial^2}{\partial y_i^2}\right], \quad B_i = \frac{k_BTy_{i3}}{\tau_i}, \qquad (10)$$

$$A_{2i} = \Omega_i^2 y_{i3}y_i^*/\tau_i, \quad A_{3i} = \Omega_i^2 y_{i3}(y_i^* - y_{i3})/\tau_i,$$

f – мощность источника. Поскольку от величины f окончательный результат не зависит, то мы не уточняем ее значение.

Аналогичная стационарная задача была рассмотрена в [26] в рамках двухуровневой модели, описывающей процессы в молекулярных системах при возбуждении полосы с переносом заряда. Применяя изложенный в [26] метод, находим выражение для вероятности обратного перехода в рассматриваемой здесь трехуровневой задаче

$$W_3 = \frac{\pi\Delta^2}{2|A_2|(1+g)}, \quad g = \frac{\pi\Delta^2}{2}\left(\frac{1}{|A_2|} + \frac{1}{|A_3|}\right), \qquad (11)$$

где $A_j = \sum A_{ji}$. Выражение (11) для вероятности обратного перехода представляет собой конечный результат. Отметим, что вероятность W_3 зависит непосредственно от координат обратного перехода y_i^* и косвенно от координат прямого перехода $y_i^{\#}$, которые входят в y_i^*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим два предельных случая слабого и сильного электронного взаимодействия. В неадиабатическом пределе $g \ll 1$ из выражения (11) получаем

$$W_3 = \pi\Delta^2/(\sum\Omega_i^2 y_{i3}y_i^*/\tau_i). \qquad (12)$$

Как было отмечено в [26], это выражение есть не что иное, как формула Ландау–Зинера. Видно, что вероятность перехода зависит от динамических свойств среды, а также присутствует неявная зависимость от температуры (от температуры зависит τ).

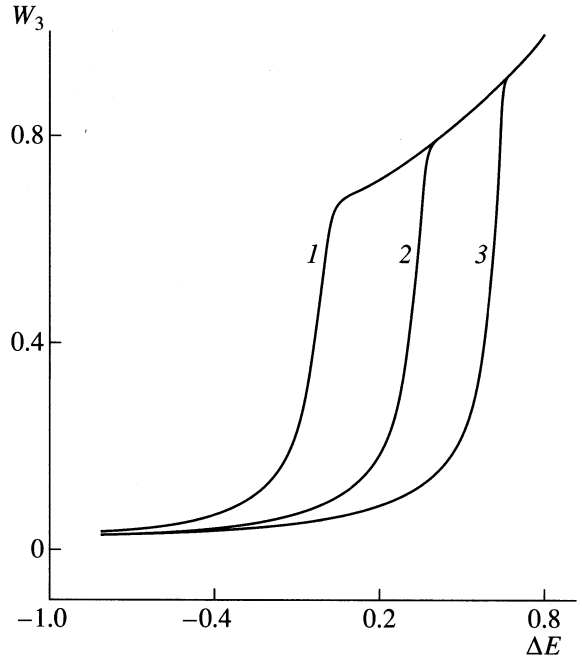


Рис. 2. Зависимости вероятности обратного электронного переноса W_3 от энергии реакции ΔE для различных значений параметра k: 1.3 (*1*), 1.1 (*2*), 0.95 (*3*). Параметры: $E_{r3} = 1$, $\tau_1 = 10^2$, $\tau_2 = 10^4$, $2J = 0.2$, $m = 0.4$, $\Delta = 0.01$.

В противоположном пределе $g \gg 1$ находим

$$W_3^{(a)} \approx \frac{|A_3|}{|A_2| + |A_3|} = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\Delta E + 2J}{E_{rr}}\right).$$

Данный результат имеет простую интерпретацию. Движущиеся по терму U_2 частицы попадают в область пересечения термов U_2 и U_3. В этой области имеются два конкурирующих стока, соответствующих выходу частиц по терму U_2 или U_3. Учитывая, что в рассматриваемой модели коэффициенты A_i определяют средние скорости движения частиц по терму U_i и предполагая мощность стока пропорциональной средней скорости частиц на соответствующем терме, находим, что вероятность выхода системы по терму U_3 равна отношению коэффициента A_3 к сумме коэффициентов A_2 и A_3, которое совпадает с результатом (12).

Как следует из (11), вероятность заселения триплетного состояния донора достигает своего максимального значения $W_3 = 1$, когда коэффициент $A_2 = 0$. В одномерном случае этот результат достаточно тривиален и не требует обсуждения. Чтобы понять, почему это происходит в многомерном случае, рассмотрим поведение траектории системы по отношению к гиперплоскости пересечения термов. Как следует из определения коэффициента A_2, он равен скалярному произведению векторов $\Omega_i^2 y_{i3}$ и y_i^*/τ_i. Из (6) следует, что вектор $\Omega_i^2 y_{i3}$ ортогонален гиперплоскости пересечения термов, а вектор y_i^*/τ_i, представляя собой вектор скорости системы в точке y_i^*, является касательным к траектории системы. Равенство нулю их скалярного произведения означает, что траектория параллельна гиперплоскости пересечения термов, т.е. имеет место касание. После линеаризации термов траектория становится прямой, целиком лежащей на гиперплоскости пересечения термов. В результате система имеет неограниченное время для обратного перехода и его вероятность обращается в единицу. Строго говоря, линеаризация термов в такой геометрии не приемлема. Тем не менее следует ожидать значительного увеличения вероятности W_3 при приближении к конфигурации с касанием, так как значительно возрастает время, проводимое системой в благоприятной для обратного перехода конфигурации. Случай с двумя точками пересечения может быть исследован численными методами, но он выходит за рамки данной работы и поэтому не рассматривается.

Для изучения закономерностей присущих вероятности сверхбыстрого обратного перехода были построены серии зависимостей $W_3(\Delta E)$ для модели с двумя степенями свободы. Далее введены параметры $k_i = y_{i1}/y_{i3}$ и $m = \Omega_1^2 y_{13}^2/2E_{rr}$. Из определения следует, что k_i характеризует смещение минимума поверхности U_1 относительно минимума поверхности U_3. При расчетах предполагалось, что параметры k_i для всех координат реакции одинаковые: $k = k_1 = k_2 = (E_{rf}/E_{rr})^{1/2}$. Параметр m задает смещение поверхности U_3 таким образом, что при изменении этого параметра точка минимума поверхности U_3 движется по окружности радиусом E_{rr} с центром в начале системы координат y_1, y_2.

Очевидно, что вероятность сверхбыстрого обратного перехода должна существенным образом зависеть от взаимного расположения поверхностей синглетного и триплетного состояния. Изменяя это расположение путем варьирования параметра k, были получены зависимости (1)–(3), представленные на рис. 2. Как видно из этого рисунка, с увеличением значения k точка перегиба функции $W_3(\Delta E)$ смещается в область меньших значений ΔE. Такое поведение можно понять, основываясь на особенностях траектории системы (5). Очевидно, что при $\tau_2 \gg \tau_1$ (при расчетах было задано $\tau_1/\tau_2 = 10^{-2}$) траектория системы состоит из двух участков с резко отличающимся поведением. Первый участок соответствует движению системы вдоль быстрой координаты y_1, а второй – движению вдоль медленной координаты y_2.

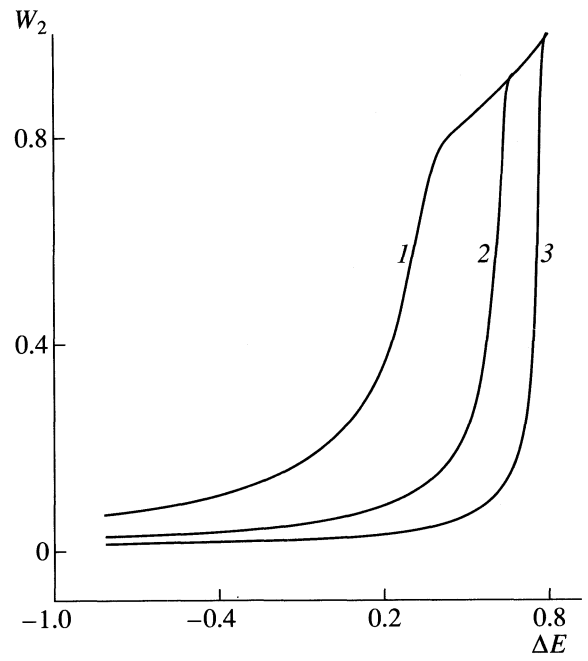


Рис. 3. Зависимости вероятности обратного электронного переноса от энергии реакции для разных значений параметра m: 0.2 (*1*), 0.4 (*2*), 0.8 (*3*). Параметры: E_{r3}, τ_1, τ_2, $2J$ см. рис. 2; $k = 0.95$.

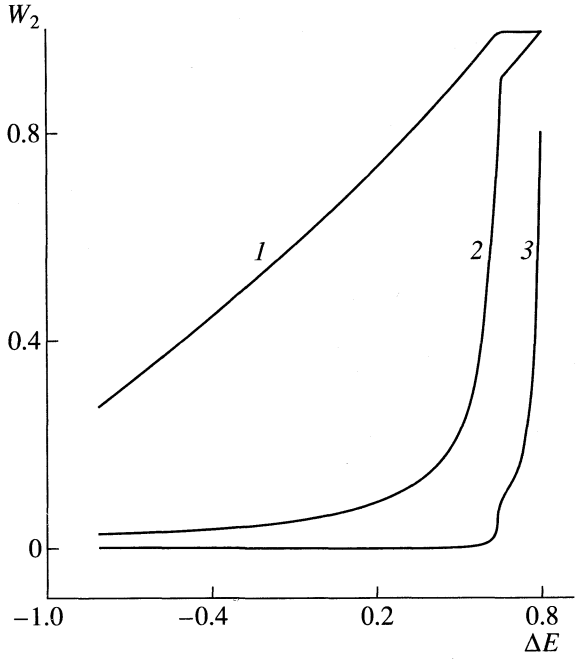


Рис. 4. Зависимости вероятности обратного электронного переноса от энергии реакции для разных значений параметра Δ: 0.001 (*1*), 0.01 (*2*), 0.1 (*3*). Параметры см. рис. 2, 3.

Обратный переход имеет место в окрестности точки пересечения траектории системы и линии пересечения термов. С увеличением k точка обратного перехода смещается на второй участок траектории системы. При таком переходе выражение (10) для коэффициента A_2 с учетом уравнений для $y_i^{\#}$ и y_i^* можно записать в виде

$$A_2 = E_{rr}\left(1 - \frac{\Delta E}{k^2 E_{rr}}\right)\left(m\frac{\exp(-t^*/\tau_1)}{\tau_1} + \right.$$

$$\left. + (1-m)\frac{\exp(-t^*/\tau_2)}{\tau_2}\right) \approx E_{rr}\left(1 - \frac{\Delta E}{k^2 E_{rr}}\right) \times$$

$$\times (1-m)\frac{\exp(-t^*/\tau_2)}{\tau_2},$$

так как полагаем $t^* \gg \tau_1$. Отметим, что с увеличением t^* значение A_2 экспоненциально уменьшается и соответственно возрастает вероятность перехода W_3. С учетом уравнения (7) выражение для A_2 перепишем в виде:

$$A_2 = (E_{rr} - \Delta E - 2J)/\tau_2. \qquad (13)$$

Для исследования влияния на обратный переход расположения поверхности триплетного состояния U_3 относительно поверхности состояния U_2 изменялся параметр m (рис. 3). Видно, что при уменьшении значения m вероятность W_3 возрастает. Как уже отмечалось, траектория системы представляет собой два характерных участка. Протяженность первого участка увеличивается с ростом величины m. С уменьшением значения m переход на второй участок и соответственно возрастание вероятности W_3 происходит при меньших значениях ΔE.

В серии (рис. 4) изменялся параметр Δ. При увеличении Δ рост вероятности замедляется и достигается предел, в котором вероятность электронного перехода полностью определяется динамическими свойствами растворителя (так называемый solvent control limit [24]). На зависимости *1* (рис. 4) можно наблюдать такое насыщение при значении $\Delta = 0.1$.

Во всех сериях зависимость $W_3(\Delta E)$ представляет собой монотонно возрастающую функцию с выделенной областью значений ΔE, в которой скорость нарастания велика. Назовем эту область, включающую точку перегиба, промежуточной. Возникновение промежуточной области также можно объяснить особенностями траектории (5). Как отмечалось, точка обратного перехода с увеличением ΔE переходит с одного участка траектории на другой. При этом точка проходит промежуточную область между двумя участками. Очевидно, что ширина этой области будет определяться соотношением τ_1 и τ_2. Обозначим значение ΔE, при котором точка обратного перехода переходит на второй участок траектории, как E_c.

Поскольку движение по второму участку происходит с существенно меньшей скоростью, чем по первому, то естественно, что при переходе через точку ΔE_c вероятность W_3 значительно увеличивается.

В области $\Delta E > E_c$ значение вероятности W_3 не зависит от параметров k, m (рис. 2, 3). Покажем, что это прямо вытекает из результата (11). Выражение для A_3 с учетом $\tau_2 \gg \tau_1$ перепишем в виде:

$$A_3 = A_2 - 2E_{rr}m/\tau_1 \approx -2E_{rr}m/\tau_1. \qquad (14)$$

Очевидно, что $|A_3| \gg A_2$ и (11) с учетом (13), (14) перепишется в виде:

$$W_3 = \frac{\pi\Delta^2}{2}\left\{\frac{\pi\Delta^2}{2} + \frac{E_{rr} - \Delta E - 2J}{\tau_2}\right\}^{-1}. \qquad (15)$$

Это выражение справедливо, когда система проходит через линию пересечения термов, двигаясь вдоль медленной координаты, и не зависит от m и k, что хорошо согласуется с численными результатами, представленными на рис. 2 и 3.

Основываясь на полученных результатах, можно сформулировать правила, которым подчиняется вероятность заселения триплетного состояния донора W_3 ($k_i > 0$):

1. В нормальной области ($-E_{rr} - 2J < \Delta E < E_{rr} - 2J$) вероятность W_3 монотонно возрастает с увеличением ΔE.

2. При значениях ΔE, приближающихся к $E_{rr} - 2J$, значение W_3 стремится к 1.

3. С увеличением параметров k, Δ и с уменьшением m вероятность обратного перехода W_3 возрастает.

4. При $\Delta E > E_c$ значение W_3 не зависит от параметров k и m.

По поводу полученных результатов можно сделать следующие замечания. В статье не рассматривается ситуация, когда траектория системы не пересекает прямую (6), но проходит на расстоянии ширины волнового пакета от нее. В рамках изучаемой модели вероятность W_3 будет точно равна нулю. Однако некоторое количество частиц может совершить обратный переход. Зная ширину волнового пакета и расстояние, на котором траектория системы проходит от прямой (6), можно вычислить поправку к вероятности W_3 в этом случае.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (код проекта № 96-1275) Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-33136).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Birks J.B.* Photophysics of aromatic molecules. N.Y.: Wiley-Interscience, 1970.
2. *Gijzeman O.L.J., Kaufman F., Porter G.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1973. V. 69. P. 727.
3. *Kuzmin V.A., Tatikalov A.S.* // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 51. P. 45; 1978. V. 53. P. 606.
4. *Watkins A.R.* // Ibid. 1980. V. 70. P. 262.
5. *Naqui K.R., Wild U.P.* // Ibid. 1976. V. 41. P. 570.
6. *Bhattacharyya K., Das P.K., Fessenden R.W. et al.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 4164.
7. *Hiratsuka H., Rajadurai S., Das P.K. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 137. P. 255.
8. *Green II J.A., Singer L.A., Parks J.H.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 2690.
9. *Green II J.A., Singer L.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 2730.
10. *Watkins A.R.* // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 29. P. 526.
11. *Weiss D.S.* // J. Photochem. 1976/77. V. 6. P. 301.
12. *Chattopadhyya S.K., Das P.K., Hug G.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 6205.
13. *Karpiuk J., Grabowski Z.* // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 160. P. 451.
14. *Suzuki T., Obi K.* // Ibid. 1995. V. 246. P. 130.
15. *Hoytink G.J.* // Mol. Phys. 1960. V. 3. P. 67.
16. *Naqui J.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 2303.
17. *Schomburg H., Staerk H., Weller A.* // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 21. P. 433.
18. *Orbach N., Novros J., Ottolenghi M.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 1973.
19. *Иванов А.И., Михайлова В.А., Феськов С.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 1500.
20. *Fayed T.A., Grampp G., Landgraf S.* // Int. J. Photoener. 1999. V. 1. P. 173.
21. *Zusman L.D.* // Chem. Phys. 1980. V. 49. P. 295.
22. *Yakobson B.I., Burshtein A.I.* // Ibid. 1980. V. 49. P. 385.
23. *Garg A., Onuchic J.N., Ambegoakar V.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 83. P. 4491.
24. *Rips I., Jortner J.* // Ibid. 1987. V. 87. P. 2090; 1987. V. 87. P. 6513.
25. *Ivanov A.I.* // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 229. P. 671.
26. *Иванов А.И., Кучин А.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2170.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2249–2255

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 539.216 541.6 547.39

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ ДЛИННОЦЕПНЫХ АЛКИНОВЫХ КИСЛОТ

© 2001 г. И. А. Бадмаева*, Л. Л. Свешникова*, С. М. Репинский*, К. Ю. Колтунов****, М. С. Шварцберг**, С. И. Шергина**, А. С. Занина**, Л. Г. Янусова***

Российская академия наук, Сибирское отделение

**Институт Физики полупроводников, Новосибирск*

***Институт химической кинетики и горения, Новосибирск*

****Институт кристаллографии РАН, Новосибирск*

*****Новосибирский Государственный Университет*

E-mail: repinski@thermo.isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 30.06.2000 г.

Исследована кинетика УФ-полимеризации и фотолиз пленок Ленгмюра–Блоджетт солей кадмия, свинца и меди карбоновых кислот с концевой и внутренней тройной связью – 23-тетракозиновой $HC{\equiv}C(CH_2)_{21}COOH$ и 2-докозиновой $CH_3(CH_2)_{18}C{\equiv}CCOOH$. Методом рентгеновского малоуглового рассеяния исследована структура и определены периоды бислоя пленок до и после полимеризации. Атомно-абсорбционным методом определен химический состав исходных слоев Cd, Pb, Cu солей 2-докозиновой кислоты. На основании полученных данных рассмотрен механизм твердофазной полимеризации пленок ацетиленовых соединений.

Пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) длинноцепных ацетиленовых соединений под действием ультрафиолетового и электронного излучения образуют полимеры с сопряженными связями. Ранее нами была исследована кинетика фотополимеризации пленок ЛБ ди- и триацетиленовых соединений, а также структура образующихся полидиацетиленов и показана возможность использования пленок в качестве электронного резиста с высоким разрешением [1, 2].

Большой интерес представляют пленки полиацетилена, получаемые полимеризацией газообразного ацетилена в присутствии катализаторов Циглера–Натта, обладающие высокой проводимостью, в пределе достигающей проводимости металлов [3]. Пленки-ЛБ длинноцепных моноацетиленовых соединений практически не исследовались. В [4, 5] были получены пленки ЛБ ω-трикозиновой кислоты и исследовано действие на них рентгеновского и электронного излучений с целью получения фотолитографического рисунка.

Нами начато систематическое изучение свойств ЛБ-пленок длинноцепных моноацетиленовых соединений. В [6] впервые были получены пленки тетракоза-2-ин-1-ола $CH_3(CH_2)_{21}C{\equiv}CCH_2OH$ и исследованы УФ-полимеризация слоев и электрофизические свойства получаемого полимера.

Настоящая работа посвящена изучению ЛБ-пленок карбоновых кислот с концевой и внутренней тройной связью – 23-тетракозиновой $HC{\equiv}C(CH_2)_{21}COOH$ (1) и 2-докозиновой $CH_3(CH_2)_{18}C{\equiv}CCOOH$ (2). Исследованы условия получения и фотополимеризация мультислоев солей свинца, кадмия и меди этих кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

23-Тетракозиновую кислоту синтезировали сочетанием 10-ундеценилмагнийбромида с этиловым эфиром 13-бромдекановой кислоты в присутствии LiCl $CuCl_2$ (катализатор Кочи) [7], гидролизом полученного эфира в 23-тетракозеновую кислоту, присоединением брома по двойной связи этой кислоты с последующим дегидробромированием $NaNH_2$ в жидком аммиаке.

Синтез 2-докозиновой кислоты осуществляли окислительным декарбоксилированием докозановой кислоты под действием тетраацетата свинца и ацетата меди [8], бромированием полученного генэйкозена-1, превращением 1,2-дибромгенэйкозана в генэйкозин-1 действием KOH в условиях межфазного катализа [9] и последующим взаимодействием литиевой соли генэйкозина-1 с твердой углекислотой [10]. Температура плавления 23-тетракозиновой кислоты 83–85°C, 2-докозиновой – 67–68°C. Аналитические и спектроскопические данные подтвердили строение синтезированных кислот.

Для формирования монослоев кислоту, растворенную в смеси гексан–хлороформ, наносили на поверхность субфазы, содержащей растворы солей кадмия, свинца и меди для получения соответствующих солей ацетиленовых кислот. Рас-

творы готовили на деионизованной воде, фильтруемой через мембраны "Владипор" 0.2 мкм. Концентрация соли и pH раствора были следующие: $CdCl_2 \times 2.5H_2O$ – 5×10^{-4} M, pH 6.0; $Pb(NO_3)_2$ – 1×10^{-4} M, pH 5.0; $Cu(OOCCH_3)_2$ – 4×10^{-4} M, pH 5.0. Монослои переносили на подложку по Y-типу при давлении 30 мН/м и температуре 18 ± 1°C со скоростью 1.5 см/мин. В качестве подложек использовали пластины Si для эллипсометрических и призмы Ge для ИК-измерений.

Фотополимеризацию слоев солей кислот проводили в вакуумной установке с давлением остаточных газов 2×10^{-3} Торр, снабженной окном из оптического кварца КУ-1, с помощью ртутной лампы низкого давления ДБ-15 (мощность светового излучения, падающего на образец 0.9 и 1.7 мВт/см^2). Фотополимеризацию слоев кислоты (1) инициировали УФ-излучением ртутной лампы низкого давления в атмосфере аргона (мощность светового излучения 0.9 мВт/см^2).

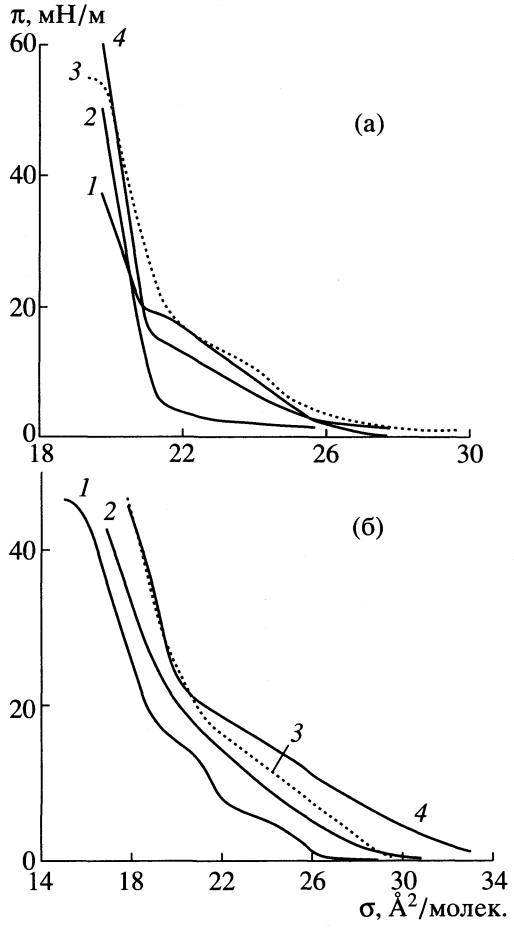


Рис. 1. Изотермы сжатия монослоев 23-тетракозиновой (а) и 2-докозиновой кислот (б) и их солей при 18°C (а): *1* – кислота (1), *2* – Pb, *3* – Cu, *4* – Cd; (б): *1* – Pb, *2* – Cd, *3* – Cu, *4* – кислота (2).

Кинетику полимеризации пленок солей кислоты (1) исследовали in situ на быстродействующем автоматическом эллипсометре. Рабочая длина волны лазера 632.8 нм, угол падения луча на образец 70 град. Расчет оптических характеристик пленки – толщины и показателя преломления – проводили решением обратной задачи эллипсометрии по модели: изотропная прозрачная пленка на изотропной поглощающей подложке. Кинетику полимеризации пленок солей кислоты (1) и (2) исследовали при последовательной засветке, измеряя толщину и показатель преломления пленки с одновременной записью ИК-спектров. Толщину пленок измеряли на эллипсометре ЛЭФ-3М с рабочей длиной волны 632.8 нм при углах падения 60 и 70 град. Методом МНПВО записывали ИК-спектры пленок на фурье-ИК-спектрометре Bruker-IFS-113v в диапазоне 400–5000 см$^{-1}$ с разрешением 2 см$^{-1}$.

Структуру пленок до и после полимеризации исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния при отражении от поверхности пленки на малоугловом дифрактометре с позиционно чувствительным детектором АМУР-К (рентгеновская трубка БСВ-22 с медным анодом и никелевым фильтром, с напряжением на трубке 30 кВ) с угловым разрешением детектора 0.02 град [11].

Измерения содержания металлов в пленках производили на атомно-абсорбционном спектрофотометре Perkin-Elmer 3030 Zeeman с электротермической атомизацией (графитовый атомизатор HGA-600) при длинах волн резонансных линий λ_{Pb} = 282.3, λ_{Cu} = 324.7, λ_{Cd} = 228.8 нм. Для этого пленки солей ацетиленовых кислот наносили на кварцевые подложки. Вес пленки определяли взвешиванием на аналитических весах с точностью $\pm 1.10^{-5}$ г. Пленки растворяли в горячей HNO_3 марки "х.ч.". В полученных растворах определяли содержание кадмия, свинца и меди, предел обнаружения которых с использованием атомно-абсорбционного метода составлял ~2 мкг/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Изотермы сжатия монослоев исследуемых соединений приведены на рис. 1. Тетракозиновая кислота (1) и ее соли образуют конденсированные монослои (рис. 1а). Давление коллапса монослоя кислоты составляет ~40 мН/м. Введение в субфазу солей кадмия, свинца и меди приводило к увеличению стабильности монослоя, давление коллапса становилось выше 50 мН/м.

Для изотерм сжатия докозиновой кислоты (2) и ее солей характерны участки жидкорастянутого и конденсированного состояний пленки (рис. 1б). Фазовый переход из одного состояния в другое происходит при разных значениях поверхностного давления. Так, для соли Pb (рис. 1б, кривая *1*) на-

Таблица 1. Оптические характеристики (d, Å) бислойных пленок солей ацетиленовых кислот исходных и после УФ-полимеризации (значения в скобках), измеренные эллипсометрическим и рентгеновским методами

Соль	$d_{эл}$	n	$d_{рен}$	$d_{эл}$	n	$d_{рен}$
	$HC{\equiv}C(CH_2)_{21}COOH$			$CH_3(CH_2)_{18}C{\equiv}CCOOH$		
Cd	61	1.53	60.5 (60.5)	58.8	1.53	58.3 (58)
Pb	66	1.54	63.5 (63)	63	1.54	54.8 (58.6)
Cu	65.6	1.53	60 (60.5)	62.4	1.53	55.8 (57)

блюдаются два участка фазовых превращений при одновременно низком давлении перехода из жидкорастянутого в конденсированное состояние по сравнению с солями Cd и Cu.

Исследовали образцы, содержащие 30–60 монослоев, перенесенных на подложку по Y-типу. Значения показателя преломления и толщины бислоя, определенные из эллипсометрических измерений, для пленок Cd, Pb, Cu солей ацетиленовых кислот приведены в табл. 1. Толщина бислоя солей Pb и Cu больше, чем соли Cd.

В ИК-спектрах пленок тетракозиновой кислоты (1) наблюдается полоса поглощения при 3290 $см^{-1}$, соответствующая валентному колебанию ≡CH, и полоса значительно меньшей интенсивности при 2120 $см^{-1}$, отвечающая колебанию C≡C. В пленках докозиновой кислоты (2) полоса поглощения при 2240 $см^{-1}$ отвечает валентному колебанию C≡C. Полосы поглощения в области 1500–1600 $см^{-1}$ и 1370–1420 $см^{-1}$ в пленках солей обеих кислот характеризуют ассимметричные (ν_{as}) и симметричные (ν_s) колебания группы COO^-, связанной с ионом металла. Положение этих полос поглощения зависит от природы металла. Полоса при 1700 $см^{-1}$ отвечает колебанию карбонильной группы C=O в кислоте. Наличие этого колебания в пленках солей указывает на присутствие в них небольшого количества свободной кислоты.

В спектрах пленок хорошо видны полосы поглощения деформационных колебаний CH_2-групп. Ножничные колебания при 1470 $см^{-1}$ расщепляются на два – 1460, 1470 $см^{-1}$, также наблюдается расщепление и маятникового колебания в области 740–720 $см^{-1}$. В спектре кислоты (1) в области 1180–1320 $см^{-1}$ наблюдается прогрессия полос, обусловленная крутильными и веерными колебаниями метиленовых групп. Наличие таких полос прежде всего связано с *транс*-расположением CH_2-групп и характеризует упаковку и подвижность углеводородных цепей. Такое поведение деформационных колебаний свидетельствует о высокой упорядоченности молекул в слоях.

При изучении кинетики твердофазной фотополимеризации методом ИК-спектроскопии наблюдали за изменением интенсивности полос поглощения, отвечающих колебаниям тройной связи. По мере облучения интенсивность этих полос уменьшалась и в конечном итоге приближалась к нулю.

Зависимости степени полимеризации (α), рассчитанные по изменению площади полосы поглощения тройной связи $\alpha = (S_0 - S)/S_0$, (где S, S_0 – текущее и начальное значения площади пика) от времени облучения при ступенчатой полимеризации пленок исследуемых соединений, приведены на рис. 2. Скорость полимеризации максимальна для солей Pb и уменьшается в ряду Pb > Cu > Cd. Особенно медленно полимеризуется Cd соль кислоты (1), наблюдается индукционный период. При облучении толщина пленок уменьшается незначительно, в пределах 20% для соли Pb, 10% для солей Cu и Cd. При мощности излучения

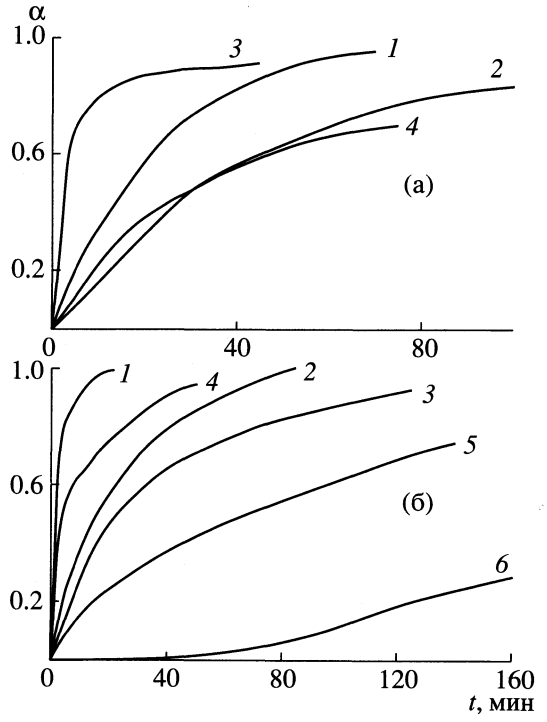


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации солей ацетиленовых кислот (1) и (2) при мощности УФ-излучения 0.9 $мВт/см^2$ (а): *1* – Pb (1), *2* – кислота (1); *3* – Pb (2), *4* – Cu (2); 1.7 $мВт/см^2$ (б): *1* – Pb (2), *2* – Cu (2), *3* – Cd (2), *4* – Pb (1), *5* – Cu (1), *6* – Cd (1).

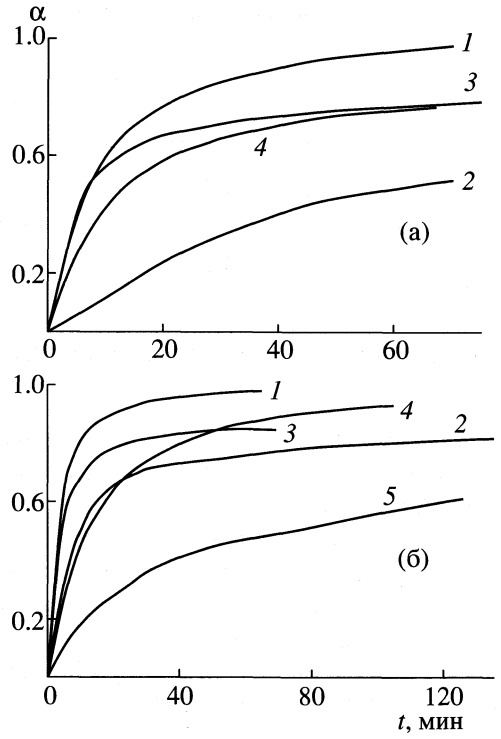


Рис. 3. Кинетические кривые фотолиза пленок при мощности УФ-облучения 0.9 мВт/см^2 (а): *1* – Pb (1), *2* – кислота (1), *3* – Pb (2), *4* – Cu (2); 1.7 мВт/см^2 (б): *1* – Pb (1), *2* – Cu (1), *3* – Pb (2), *4* – Cu (2), *5* – Cd (2).

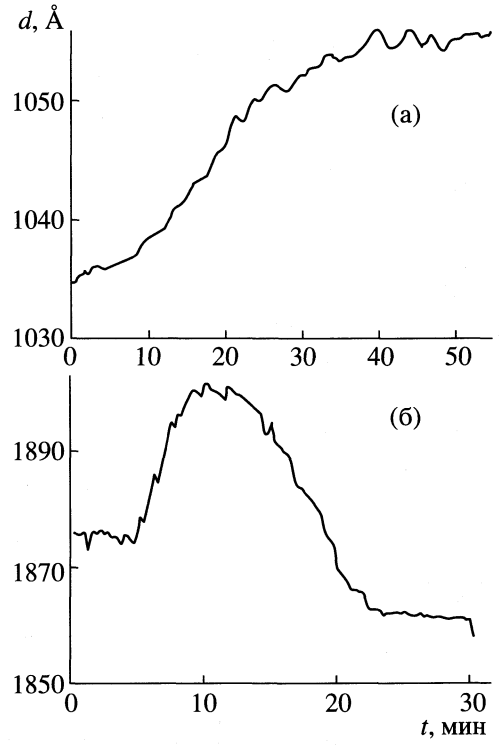


Рис. 4. Изменение толщины пленки Cd (а) и Pb (б) соли 23-тетракозиновой кислоты во время полимеризации in situ, 0.9 мВт/см^2.

0.9 мВт/см^2 в начальный момент времени наблюдается увеличение толщины пленки.

В спектрах пленок при УФ-облучении наблюдается уменьшение полос поглощения, соответствующих колебаниям COO^--группы, координированной с ионом металла, что свидетельствует о разложении солей под действием УФ-облучения. Зависимости степени фоторазложения соли, рассчитанные по изменению площади полосы поглощения ν_{as}-колебания COO^--группы, приведены на рис. 3. Кинетические кривые разложения солей имеют такой же вид, как и кривые полимеризации. В спектрах пленок после полимеризации наблюдается смещение карбонильного (C=O) и карбоксильного (COO^-) колебаний в сторону больших волновых чисел, пропадает расщепление деформационного колебания при 1470 см$^{-1}$ и исчезает прогрессия полос, что указывает на ограничение подвижности цепей за счет связей между молекулами в результате полимеризации и изменения в конформации цепи.

При исследовании полимеризации методом автоматической эллипсометрии наблюдается изменение эллипсометрических углов Δ и ψ, что соответствует изменению толщины пленки, показатель преломления при этом не изменяется. На рис. 4 приведено изменение толщины пленок Cd, Pb солей кислоты (1) от времени полимеризации. Под действием УФ-излучения толщина пленки возрастает, достигая некоторой максимальной величины, при дальнейшем воздействии начинает уменьшаться. Как видно на рис. 4, пленки солей Cd и Pb полимеризуются с разной скоростью.

Значения периода бислоя, определенные по рентгеновским данным и измеренные эллипсометрическим методом, приведены в табл. 1. Из представленных данных видно, что периоды бислоя исходных образцов ацетиленовых соединений, измеренные эллипсометрически, больше, чем определенные из рентгеновских данных. После полимеризации период бислоя кислоты (1) по рентгеновским данным совпадает в пределах ошибки измерения с периодом исходных пленок, для солей кислоты (2) период бислоя возрастает, что хорошо видно на рис. 5 для Pb соли, где наблюдается смещение брегговских пиков в зависимости от времени полимеризации. В случае кадмиевой соли кислоты (2) (степень полимеризации составляла 0.6 и степень разложения соли 0.3) период оставался неизменным.

Изменение интенсивности брегговских пиков и осцилляций Киссига на кривых рентгеновского рассеяния от поверхности пленок после полимеризации указывает на появление областей с большей упорядоченностью молекул в слоях.

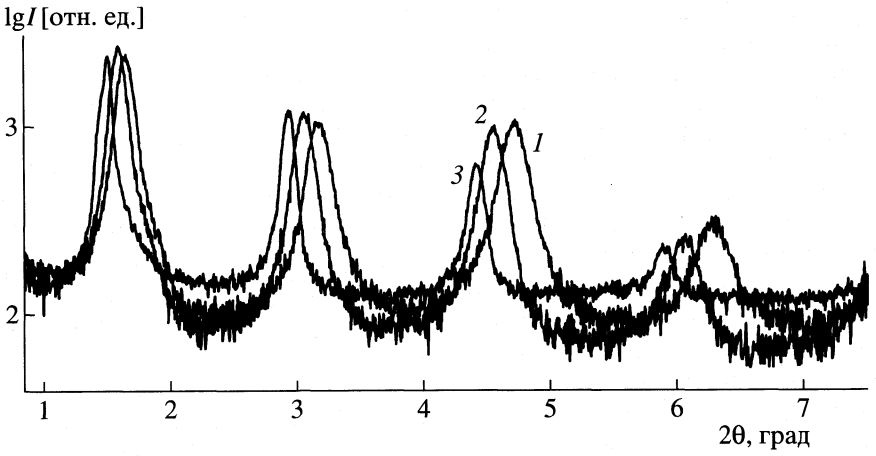


Рис. 5. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния на ЛБ-пленках Pb-соли 2-докозиновой кислоты: *1* – исходный образец и после, 30 (*2*) и 60 мин (*3*) УФ-облучения при 0.9 мВт/см^2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе фотополимеризации солей тетракозиновой и докозиновой кислот можно выделить две реакции, протекающие одновременно: собственно полимеризацию, инициируемую квантами света, с разрывом тройных связей и с последующим образованием полиеновой цепи и фотолиз соли.

Полимеризация пленок ЛБ ацетиленовых кислот относится к числу топохимических реакций. Твердофазная полимеризация ацетиленовых производных происходит по механизму цепной реакции через образование радикальных и карбеновых промежуточных соединений [12]. Образующиеся радикалы могут вызвать вторичные процессы сшивки молекул соседних слоев, т.е. полимеризация возможна как в слое, так и между слоями.

При фоторазложении солей ацетиленовых кислот, как и в случае солей жирных кислот, происходит выделение CO_2, металл агрегирует в металлическую фазу, а органические радикалы вступают в реакцию рекомбинации, образуя парафины [13, 14].

Рассчитанные значения начальных скоростей полимеризации и разложения солей ацетиленовых кислот приведены в табл. 2. Для сравнения даны начальные скорости фотолиза бегенатов свинца и меди. Из табл. 2 видно, что полимеризация солей кислоты (2) протекает с большей скоростью, чем кислоты (1). Для всех исследованных солей процесс полимеризации проходит быстрее, чем их фотолиз. Скорости фотолиза солей бегеновой, 2-докозиновой и 23-тетракозиновой кислот практически одинаковы. Соотношение скоростей полимеризации и фотолиза солей кислот $w_{Pb} > w_{Cu} > w_{Cd}$ такое же, как и в случае фотолиза бегенатов, который исследовался нами ранее [14]; Pb-соль кислоты (1) полимеризуется с большей скоростью, чем кислота. Такая же закономерность наблюдается и при фотолизе. Это может быть связано с тем, что часть молекул кислоты находится в состоянии устойчивых циклических димеров, связанных водородными связями [15].

Изменение толщины пленки во время фотополимеризации связано со структурными перестройками в слое и с выделением CO_2 при разложении соли. Оценка изменения молекулярного объема при фотолизе показывает, что при разложении соли можно ожидать уменьшения толщины одного монослоя на 1.5 Å, т.е. ~5% от исходной толщины.

В случае Pb-соли кислоты (2) изменение толщины через 35 мин облучения составило ~13% от исходной величины. Приблизительно такая же цифра получается для соли Cu, полимеризация

Таблица 2. Начальные скорости полимеризации и фоторазложения солей 2-докозиновой и 23-тетракозиновой кислот при мощности излучения 1.7 мВт/см^2

Соль	$W_{пол} \times 10^3$	$W_{разл} \times 10^3$	$W_{пол} \times 10^3$	$W_{разл} \times 10^3$	$W_{разл} \times 10^3$
	$HC{\equiv}C(CH_2)_{21}COOH$		$CH_3(CH_2)_{18}C{\equiv}CCOOH$		$C_{21}H_{43}COOH$
Pb	1.7	2.1	2.7	1.8	1.7
Cu	0.3	1.1	0.9	0.9	0.8
Cd			0.6	0.4	

которой продолжается до 120 мин. На ~7% уменьшается толщина пленки Cd-соли кислоты (2). Увеличение толщины пленки при неизменном показателе преломления, наблюдаемое in situ в начале процесса полимеризации Cd- и Pb-солей кислоты (1) при малой мощности излучения, отражает изменения в структуре пленки. Такие изменения можно наблюдать при сравнительно медленном протекании процесса полимеризации.

Карбоксилатные ионы могут координироваться с ионами металлов, образуя ионную, мостиковую, моно- и бидентатную хелатные структуры [16–18]. Характер координации может быть установлен при исследовании ИК-спектров. Важной характеристикой является разность частот ассимметричных и симметричных валентных колебаний COO^--группы в солях металлов. В [17, 18] были исследованы ИК-спектры монослоев солей Cd, Pb, Cu, рассчитаны частоты колебаний COO^--группы и определена разность $\Delta = \nu_{as} - \nu_s$ для длинноцепных кислот жирного ряда. В результате было установлено, что в зависимости от вида координации эта разность может принимать следующие значения: 160–170 (ионный), 150–200 (мостиковый), 80–110 (бидентатный) и 200–300 $см^{-1}$ (монодентатный).

Рассчитанные значения достаточно хорошо соответствовали экспериментально определенным. В табл. 3 приведены значения частот симметричных (ν_s) и ассимметричных (ν_{as}) колебаний COO^--группы, координированной с металлом, и их разности ($\Delta = \nu_{as} - \nu_s$) для солей Pb, Cd, Cu бегеновой, докозиновой и тетракозиновой кислот. Значения Δ для солей кислоты (1) совпадают с Δ для соответствующих бегенатов. Для бегенатов свинца и кадмия и аналогичных солей кислоты (1) характерно образование хелатного бидентатного комплекса, для солей меди – мостикового. При сравнении значений $\Delta = \nu_{as} - \nu_s$ наблюдается следующее соотношение для различных солей: $\Delta_{Cu} > \Delta_{Cd} > \Delta_{Pb}$.

Тройная связь на конце углеводородной цепи в кислоте (1) не оказывает влияния на образование комплексов с металлами. В ацетиленовой кислоте (2) тройная связь в α-положении сопряжена с карбоксильной группой, что приводит к смещению π-электронов сопряженных связей и появлению частичных электрических зарядов на конце сопряженной цепи. Образующиеся соли имеют более ионный характер, чем соответствующие соли предельной кислоты. Для кислоты (2) величины Δ для разных солей имеют близкие значения, что, возможно, указывает на одинаковый характер связи, независимо от вида металла, обусловленный влиянием сопряжения.

Проведенное методом атомно-абсорбционного спектрофотометрического анализа определение состава пленок солей Pb, Cu и Cd кислоты (2) показало, что соотношения между ионами Pb, Cu, Cd и кислотным остатком следующие: Pb : ($C_{19}H_{39}C{\equiv}CCOO$) = 1 : 2; Cu : ($C_{19}H_{39}C{\equiv}CCOO$) = = 1 : 4, Cd : ($C_{19}H_{39}C{\equiv}CCOO$) = 1 : 4. Эти соотношения отражают степень координации металла в бислойной структуре пленок.

Таким образом, следует считать, что соль Pb образует бидентатную структуру, а Cu и Cd – мостиковую. Координационное число 4 объясняет устойчивое состояние ионов меди и кадмия, связанных с атомами кислорода четырех карбоксильных групп. Свинец же в комплексе связан с двумя кислотными остатками, т.е. его состояние в координированном COO^--группами положении менее устойчиво в отличие от ионов Cu и Cd.

Молекулы ацетиленовых кислот (1) и (2) имеют различное пространственное строение. Кислота (1) представляет собой полиметиленовую цепь, в которой атомы углерода, связанные тройной связью, лежат под углом к оси цепи. В кислоте (2) четыре атома углерода на карбоксильном конце лежат на одной прямой, а полиметиленовая цепь находится под углом к этому стержнеобразному концу молекулы. У солей кислоты (2) такая же конфигурация молекулы.

Следует отметить, что слои кислоты (1) легко переносятся на подложки, так же как и слои бегеновой кислоты, в то время как кислота (2) практически не переносится. Это может быть обусловлено эффектом сопряжения тройной связи с карбоксильной группой, которое приводит к избыточному заряду на этой группе. В результате, молекулы кислоты (2) отталкиваются друг от друга при формировании монослоя. Ионы металлов стабилизируют молекулы кислоты на по-

Таблица 3. Частоты ассимметричных и симметричных колебаний ($см^{-1}$) COO^--группы и их разности в солях бегеновой, 23-тетракозиновой и 2-докозиновой кислот

Соль	ν_{as}	ν_s	Δ	ν_{as}	ν_s	Δ	ν_{as}	ν_s	Δ
	$HC{\equiv}C(CH_2)_{21}COOH$			$CH_3(CH_2)_{18}C{\equiv}CCOOH$			$CH_3(CH_2)_{20}COOH$		
Cd	1548	1420	128	1538	1398	140	1540	1420	120
Pb	1513	1420	93	1512	1378	134	1512	1420	92
Cu	1589	1418	171	1590	1419	171	1592	1420	172

верхности субфазы, и рост пленок солей происходит без затруднений. При построении бислойной упаковки пространственные структуры молекул сохраняются. Молекулы в слоях находятся в наклонном положении, что может привести к анизотропии в пленке. В результате в эллипсометрические измерения необходимо вносить поправки на анизотропию пленок. При расчетах же по изотропной модели нами это не учитывалось, что могло привести к расхождению результатов малоуглового рентгеновского рассеяния с эллипсометрическими данными (табл. 1). В ходе полимеризации угол наклона полиметиленовой цепи изменяется, что и приводит к увеличению периода бислоя.

Декарбоксилирование одного бислоя может привести к уменьшению периода на 3.0 Å. За 60 мин облучения соли Pb кислоты (2) наблюдали увеличение периода на 3.8 Å, что соответствует в сумме изменению периода за счет геометрических перестроек на ~7 Å. Такое может наблюдаться только в случае, если в исходном состоянии молекулы были сильно наклонены. Незначительные изменения периодов бислоя, определенных рентгеновским методом, после фотополимеризации указывают на небольшой угол наклона молекул солей кислоты (1).

Различие между солями кислот (1) и (2) наблюдается только в скорости полимеризации. Декарбоксилирование облегчает образование радикалов, которое, в свою очередь, может инициировать цепной процесс полимеризации солей кислоты (2).

Авторы выражают благодарность Ф.Н. Дульцеву за проведение измерений на автоматическом эллипсометре и Ю.А. Яновскому за измерения на фурье-ИК-спектрометре.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 98-03-32375, 01-03-32796).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кручинин В.Н., Репинский С.М., Свешникова Л.Л. и др.* // Поверхность. 1991. № 12. С. 5.
2. *Свешникова Л.Л., Кручинин В.Н., Василевский С.Ф. и др.* // Там же. 1995. № 10. С. 87.
3. *Basescu N., Liu Z.-X., Moses D. et al.* //Nature. 1987. V. 327. № 4. P. 403.
4. *Ogawa K., Tamura H., Harada M., Ishihara T.* // Langmuir. 1988. V. 4. № 6. P. 1229.
5. *Ogawa K.* // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. № 5. P. 855.
6. *Dultsev F.N., Repinsky S.M., Sveshnikova L.L.* // Thin Solid Films. 2000. V. 359. № 2. P. 239.
7. *Backvall J., Person E., Bombrun A.* // J. Org. Chem. 1994. V. 59. P. 4126.
8. *Bacha I.D., Kochi J.K.* // Tetrahedron. 1968. V. 24. P. 2215.
9. *Dehmlow E.V., Lissel M.* // Ibid. 1981. V. 37. P. 1653.
10. *Corey E.J., Fuchs P.L.* // Tetrahedron Lett. 1972. № 36. P. 3769.
11. *Могилевский Л.Ю., Дембо А.Т., Свергун И., Фейгин Л.А.* // Кристаллография. 1984. Т. 20. № 3. С. 587.
12. *Shirakawa H., Masuda T., Takeda K.* The chemistry of triple-bonded functional groups / Ed. by S. Patai. N.Y. etc.: Wiley, 1994. P. 945.
13. *Андреев В.М., Галицин Ю.Г., Михайлов Ю.И., Болдырев В.В.* // Изв. СО РАН. Сер. хим. 1983. № 2. С. 64.
14. *Бадмаева И.А., Репинский С.М., Свешникова Л.Л. и др.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 932.
15. *Davies G.H., Yarwood J., Petty M.C., Iones M.C.* // Thin Solid Films. 1988. V. 159. P. 461.
16. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 258.
17. *Ohe C., Ando H., Sato N. et al.* // J. Phys. Chem. 1999. V. 103. B. P. 435.
18. *Gericke A., Huhnerfuss H.* // Thin Solid Films. 1994. V. 245. P. 74.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2256–2259

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183:541.64

СТАБИЛИЗАЦИЯ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ β-ГАЛАКТОЗИДАЗЫ ГЕПАРИНОМ

© 2001 г. Л. Ф. Атякшева, О. С. Пилипенко, О. М. Полторак

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

Поступила в редакцию 22.03.2001 г.

На основе грибной β-галактозидазы из Penicillium Canescens получены гетерогенные биокатализаторы, которые представляют собой совместные адсорбционные слои фермента и полисахарида (гепарин или крахмал) на поверхности силикагеля. Проведено исследование их термостабильности. Установлено, что инактивация фермента осуществляется по диссоциативному механизму; присутствие полисахаридов оказывает стабилизирующее действие на фермент. Показано, что наиболее стабильна β-галактозидаза в адсорбционных слоях с гепарином при соотношении фермент : полисахарид, равном 1 : 2.

Как было показано нами ранее [1], присутствие амилозы (один из полисахаридов крахмала) стабилизирует адсорбционные слои ферментов, в том числе и β-галактозидазу из Penicillium Canescens. Стабилизирующее действие амилозы проявляется в увеличении числа промежуточных стадий, не сопровождающихся потерей активности, при термоинактивации фермента. Расширяется также температурный интервал термостабильности фермента. Цель данной работы – изучение влияния на термостабильность β-галактозидазы еще одного полисахарида – гепарина. Гепарин представляет собой протеогликан, полисахаридные цепи которого построены из чередующихся остатков α-D-глюкозамина и уроновой кислоты. Большинство остатков глюкозамина сульфатировано по аминогруппе. В молекуле нативного гепарина полисахаридные цепи присоединены к белковой цепи, а в узле углевод-белковой связи содержится фрагмент галактоза–галактоза–ксилоза. При получении медицинского препарата гепарина углеводную часть отщепляют от белковой части молекулы [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали препарат β-галактозидазы из Penicillium Canescens с содержанием белка 15% и гепарин для лабораторного применения (натриевая соль $M_R \cong 20000$). Активность фермента определяли по начальной скорости гидролиза 2-нитрорфенил-β-D-галактопиранозида в 0.2 М фосфат-цитратном буфере при pH 4.2 (оптимум активности фермента) и комнатной температуре в условиях насыщающей концентрации субстрата. Иммобилизацию фермента на поверхности широкопористого силикагеля ($s_{уд}$ = 40 м^2/г) проводили из буферных растворов. Для получения совместных адсорбционных слоев фермент–гепарин использовали разработанный нами [3] оптимальный способ, заключающийся в совместной адсорбции полисахарида и фермента. Использовали смеси β-галактозидазы и гепарина при молярном соотношении фермент : полисахарид, равном 1 : 20, 1 : 2 и 2 : 1. Параллельно проводили иммобилизацию β-галактозидазы на поверхности силикагеля в тех же условиях в присутствии крахмала или в отсутствие полисахаридов. Термоинактивацию гетерогенных образцов проводили в температурном интервале 53–60°C при pH 4.2 (0.2 М фосфат-цитратный буфер). Полученные данные использовали для определения эффективных констант скорости инактивации и других параметров процесса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кинетические кривые термоинактивации β-галактозидазы, иммобилизованной на поверхности силикагеля в отсутствие полисахаридов и в присутствии гепарина или амилозы, при 57°C. Наиболее термостабильным оказался катализатор, представляющий собой совместные адсорбционные слои β-галактозидазы и гепарина при молярном соотношении их в растворе, равном 1 : 2. На кинетической кривой термоинактивации этого образца (кривая *3*) имеется индукционный период (≅45 мин), в течение которого активность образца остается постоянной. Наименее термостабилен фермент, иммобилизованный на поверхности силикагеля в отсутствие полисахаридов: половину своей активности он теряет после 10 мин термообработки при 57°C, а после 45 мин – более 90%. Приблизительно одинаковой термостабильностью обладают адсорбционные слои гепарина и β-галактозидазы при других соотношениях фермент : гепарин, а также фермент, иммобилизованный на поверхности силикагеля в присутствии полисахаридов крахмала (кривые *2* и *4* на рис. 1).

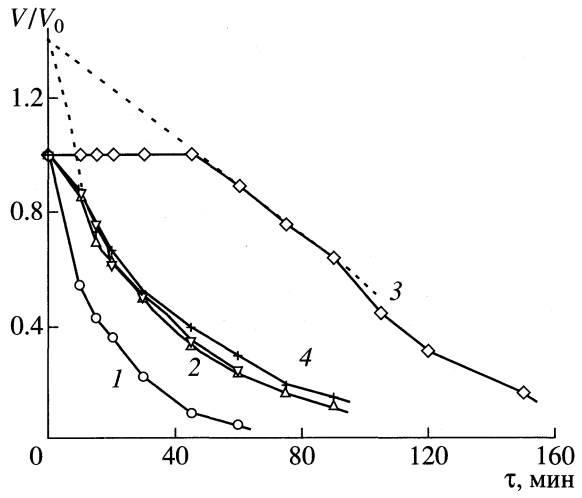


Рис. 1. Кинетические кривые термоинактивации β-галактозидазы, иммобилизованной на силикагеле в отсутствие (*1*) и в присутствии полисахаридов (крахмала и гепарина) при соотношении фермент : полисахарид, равном 1 : 20 (*2*), 1 : 2 (*3*) и 2 : 1 (*4*); 57°C, pH 4.2 (фосфат-цитратный буфер).

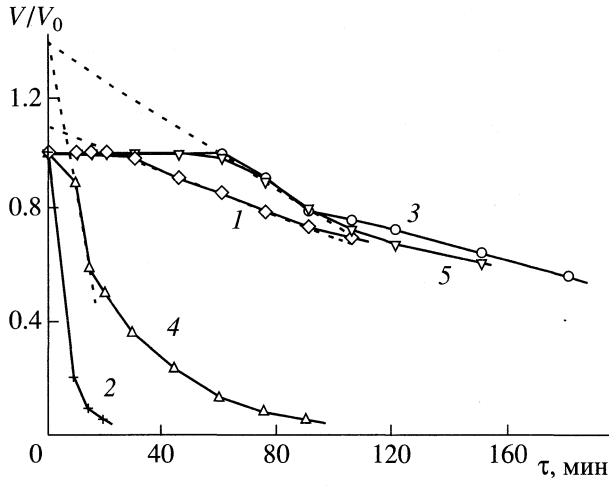


Рис. 2. Кинетические кривые термоинактивации β-галактозидазы, иммобилизованной на силикагеле в отсутствие (*1*, *2*) и в присутствии крахмала (*3*–*5*) при температурах 53 (*5*) и 58°C (*1*–*4*). Гетерогенные образцы приготовлены из свежего препарата β-галактозидазы (*1*, *3*) и того же препарата после длительного хранения при 4°C (*2*, *4* и *5*).

Рассмотрим причины появления периодов постоянства активности на кинетических кривых термоинактивации. Стабильность олигомерных белков обусловлена наличием достаточно сложного по своей структуре межбелкового контакта, имеющего соответствующие комплементарные участки различной полярности. Такой контакт назван "конформационным замком". Поскольку структуру "конформационного замка" образуют поверхностные группы соприкасающихся белковых протомеров, в процессе инактивации эта структура может разрушаться раньше, чем структурные изменения затронут активный центр, в результате на кинетических кривых термоинактивации появляется индукционный период, характеризующий изменения межбелкового контакта. Строение межбелкового контакта изучено для изофермента β-галактозидазы из Escherichia coli [4]. Показано, что диссоциация стабильного и активного тетрамера происходит с образованием двух активных (и менее стабильных) димеров. Образующиеся затем мономеры неактивны. Поскольку изоферменты β-галактозидазы из Escherichia coli и Penicillium Canescens имеют сходное пространственное строение и обладают близкими кинетическими свойствами, можно предположить, что инактивация этого фермента также включает ряд промежуточных стадий разрушения конформационного замка. Процесс диссоциативной термоинактивации может быть представлен следующей схемой:

$$E_{2x} \longrightarrow E'_{2x} \longrightarrow \ldots \longrightarrow E''_{2x} \longrightarrow 2E_x \longrightarrow 2E_{ден}, \quad (1)$$

где E_{2x} – стабильный тетрамер, E'_{2x} и E''_{2x} – лабильные тетрамеры, E_x – промежуточная активная форма (димер), $E_{ден}$ – неактивная денатурированная форма фермента.

Как видно из приведенных на рис. 1 кинетических кривых, из пяти исследованных образцов индукционный период постоянства активности фермента имеется лишь для образца, представляющего собой совместные слои β-галактозидазы и гепарина при их соотношении 1 : 2. Ранее [1] нами было показано, что на кривых термоинактивации в таких же условиях совместных адсорбционных слоев β-галактозидазы и амилозы имеется период постоянства активности. Поскольку нами был использован один и тот же препарат β-галактозидазы, то можно предположить, что различие в виде кинетических кривых термоинактивации обусловлено процессами деструкции при длительном хранении фермента, сопровождающимися потерей не только активности, но и стабильности биокатализатора.

На рис. 2 приведены кинетические кривые термоинактивации в одинаковых условиях β-галактозидазы, иммобилизованной на поверхности силикагеля в отсутствие (кривые *1* и *2*) и в присутствии полисахаридов крахмала (кривые *3* и *4*). Приведенные зависимости свидетельствуют, что индукционный период уменьшается или исчезает вовсе, если препарат, используемый для получения гетерогенного биокатализатора, хранили длительное время даже при невысоких температурах. Из данных рис. 2 видно, что приблизительно одинаковые периоды постоянства активности

Таблица 1. Эффективные константы скорости ($k_{эф}$, $с^{-1}$) инактивации иммобилизованной β-галактозидазы

Образец	t, °C	$k_{эф} \times 10^4$
1	58	0.7
2	58	30.0
3	57	77.0
4	58	0.6
5	58	5.4
6	57	3.8
7	53	0.8
8	57	4.2
9	57	2.8
10	57	3.6
11	59	8.0
12	61	16.0

Примечание. Образцы 1–3 – фермент иммобилизован на силикагеле, 4–7 – адсорбционные слои фермента и амилозы, 8–12 – адсорбционные слои фермента и гепарина при их соотношении, равном 1 : 20 (8), 1 : 2 (9) и 2 : 1 (10–12). Образцы 2, 3 и 5–12 приготовлены из препарата после длительного хранения при 4 °C.

Таблица 2. Параметры уравнения Михаэлиса–Ментен для β-галактозидазы в различных условиях

Образец	$K_M \times 10^3$, M	a_{max}	$a_{отн}$, %
A	1.1	2.3	100
1–3	1.2	0.3	13
4–7	4.8	1.7	75
8	5.1	0.5	23
9	5.0	1.6	70
10–12	4.8	0.9	39

Обозначения образцов 1–12 см. в табл. 1, А – фермент в растворе, K_M – константа Михаэлиса, a_{max} – максимальная активность, мкмоль/(мин мг); $a_{отн}$ – относительная активность.

фермента наблюдаются для гетерогенных образцов β-галактозидаза – амилоза при 58°C (приготовлен из свежего препарата) и 53°C (из того же препарата после длительного хранения). Ранее [1] нами было показано, что при длительном хранении при 4°C гетерогенных катализаторов (β-галактозидаза/SiO_2 и (β-галактозидаза + амилоза)/SiO_2) в них также происходят обратимые и необратимые изменения, сопровождающиеся частичной потерей активности и стабильности, причем совместные адсорбционные слои фермент–полисахарид более стабильны и более активны.

Наличие индукционного периода на кинетических кривых термоинактивации фермента позволяет рассчитать минимальное число стадий процесса (n), не сопровождающихся потерей активности, по отрезку (1 + δ), отсекаемому касательными к кинетическим кривым от оси ординат (см. рис. 1 и 2) [5]: $n = (0.13 + \delta)/0.13 - 0.05\delta$. Для β-галактозидазы, иммобилизованной на поверхности силикагеля в присутствии гепарина или амилозы $n = 5$, а в их отсутствие $n = 3$. Таким образом, стабилизирующее действие полисахаридов на адсорбционные слои β-галактозидазы заключается в увеличении числа промежуточных стадий процесса без потери каталитической активности.

Все полученные кинетические кривые термоинактивации β-галактозидазы спрямляются в координатах уравнения первого порядка, что позволило рассчитать эффективные константы скорости процесса. Полученные данные приведены в табл. 1. Как видно из приведенных данных, длительное хранение препарата приводит не только к исчезновению индукционного периода на кривых термоинактивации, но и к значительному увеличению скорости процесса (эффективная константа скорости увеличивается на порядок и более). Константы скорости термоинактивации совместных адсорбционных слоев фермента и гепарина или амилозы в одинаковых условиях отличаются незначительно, независимо от типа полисахарида и соотношения фермент : полисахарид. Значительно большее влияние на скорость процесса оказывает температура. Энергия активации процесса в интервале температур 55–60°C составляет 350–380 кДж/моль для всех исследованных биокатализаторов, что соответствует стадии потери активности.

В табл. 2 приведены параметры уравнения Михаэлиса–Ментен для исследованных образцов биокатализатора. Из приведенных данных видно, что иммобилизация β-галактозидазы на поверхности силикагеля в отсутствие полисахаридов приводит к резкому падению его активности, тогда как присутствие в адсорбционных слоях гепарина или амилозы позволяет в значительной степени сохранить активность фермента. При оптимальном молярном соотношении фермент : гепарин (1 : 2) активность иммобилизованной β-галактозидазы составляет 70% активности исходного образца, что близко к активности фермента, иммобилизованного на силикагеле в присутствии амилозы. В совместных адсорбционных слоях β-галактозидазы и полисахаридов константа Михаэлиса увеличивается для всех образцов в ~5 раз, что является следствием уменьшения сродства фермента к субстрату за счет диффузионных затруднений, обусловленных присутствием на поверхности полисахарида.

Проведенное исследование показало, что для стабилизации адсорбционных слоев ферментов

на поверхности силикагеля могут быть использованы как растительные (амилоза), так и животные (гепарин) полисахариды. Повышение термостабильности фермента в совместных адсорбционных слоях с полисахаридами обусловлено замедлением процессов деструкции "конформационного замка".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Атякшева Л.Ф., Чухрай Е.С., Полторак О.М.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 926.
2. *Джинлоз Р.В.* // Методы химии углеводов. М.: Мир, 1967. С. 364.
3. *Зайцева Е.А., Атякшева Л.Ф., Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 3123.
4. *Полторак О.М., Чухрай Е.С., Торшин И.Ю.* // Биохимия. 1998. Т. 63. № 3. С. 360.
5. *Беднарек П.З., Кабердин В.Н., Ташлицкий В.Н. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 21. С. 432.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2260–2265

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.219.3

ДИФФУЗИОННЫЙ ПЕРЕНОС ДЕЙТЕРИЯ СКВОЗЬ ДВУХСЛОЙНУЮ МЕМБРАНУ ВОЛЬФРАМ–НИКЕЛЬ

© 2001 г. В. М. Шарапов, Л. Е. Гаврилов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 16.01.2001 г.

Экспериментально исследовано проникновение дейтерия сквозь двухслойную мембрану вольфрам (50 нм) – никель (5×10^{-2} см) в контакте с молекулярным дейтерием и дейтериевой плазмой (ионный и атомарный поток 2×10^{16} см$^{-2}$ с$^{-1}$, энергия ионов 20–350 эВ) в температурном диапазоне 700–1000 K. Показано, что вольфрамовое покрытие уменьшает проницаемость никеля как в контакте с молекулярным дейтерием, так и в условиях плазменного облучения. На основании полученных данных рассчитаны коэффициенты рекомбинации дейтерия на поверхности вольфрама.

Одной из серьезных проблем при исследованиях удержания водородной плазмы (например, в термоядерных установках) является проблема уменьшения диффузионных утечек изотопов водорода сквозь конструкционные материалы. Это становится особенно важным при использовании радиоактивного изотопа водорода – трития. Чаще всего для уменьшения водородопроницаемости используют защитные покрытия, наносимые на поверхность конструкционного материала. Выбор материала покрытия обычно производят на основании таких параметров взаимодействия водорода с металлом, как растворимость и коэффициент рекомбинации водорода.

Довольно перспективным металлом для использования в качестве защитного покрытия является вольфрам, так как растворимость водорода в нем низка, а коэффициенты рекомбинации велики. Однако данных о втором параметре, особенно в условиях взаимодействия с ионными или плазменными пучками, мало. Экспериментальные исследования проникновения изотопов водорода сквозь двухслойную мембрану с верхним слоем из вольфрама важны и в плане развития общих представлений о закономерностях проникновения водорода сквозь многослойные мембраны. И, наконец, еще одна причина интереса к таким системам связана с тем обстоятельством, что в современных термоядерных установках вольфрам является одним из перспективных плазмоконтактирующих материалов, и аналогичные двухслойные системы с верхним вольфрамовым слоем могут образовываться на различных узлах первой стенки разрядной камеры в результате распыления элементов конструкции, выполненных из вольфрама. Исследование различных свойств таких структур имеет и самостоятельный интерес.

Данная работа посвящена изучению проникновения дейтерия сквозь никель и никелевую мембрану с тонким вольфрамовым покрытием при контакте с молекулярным дейтерием и облучении низкоэнергетической дейтериевой плазмой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты выполнены на установке, описанной ранее [1]. Базовый вакуум в камере 10^{-4} Па. Для создания плазмы использовался ионно-плазменный источник с накаливаемым катодом. Мембрана для исследования, вваренная в специальный держатель, располагалась вблизи плазменного столба. При подаче отрицательного потенциала на мембрану формировался поток ионов, энергия которых определялась приложенным потенциалом. Ионный поток (10^{16} см$^{-2}$ с$^{-1}$) состоял в основном из ионов D_2^+. Одновременно с мембраной взаимодействовал атомарный дейтерий, поток которого, оцененный в специальных экспериментах, был равен также 10^{16} см$^{-2}$ с$^{-1}$. Таким образом, общий поток ионов и атомов на мембрану был 2×10^{16} см$^{-2}$ с$^{-1}$. В отдельных случаях эксперименты проводились в контакте с атомарным дейтерием. При этом на мембрану подавался положительный запирающий потенциал +(80–120) В. Для нагрева мембраны использовались два нагревателя – с входной и выходной сторон мембраны. Температура измерялась термопарой, которая поджималась или приваривалась в центре образца на выходной стороне. Поток проникающего дейтерия регистрировался масс-спектрометром по трем и четырем массам. Давление дейтерия в камере во время работы ионно-плазменного источника было 0.4–0.5 Па. Такое же давление поддерживалось в камере и в экспериментах по

проникновению в контакте с молекулярным дейтерием.

Использованные в экспериментах никелевые мембраны были изготовлены в виде диска диаметром 36 мм и толщиной 0.5 мм. Для нанесения вольфрамового покрытия использовался метод магнетронного напыления. Толщина вольфрамового покрытия, полученного таким образом, была 50 ± 2.5 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проникновение дейтерия исследовалось в диапазоне 700–1000 K. Температурные зависимости водородопроницаемости чистого никеля и никеля с вольфрамовым покрытием в контакте с молекулярным дейтерием при давлении $p = 0.4$ Па показаны на рис. 1. Там же для сравнения приведена температурная зависимость проникновения водорода сквозь чистый вольфрам [2], которая коррелирует с данными [3–5]. Скорость проникновения сквозь вольфрам была пересчитана на те же давление дейтерия и толщину мембраны ($p = 0.4$ Па, $d = 5 \times 10^{-2}$ см), что и в настоящем исследовании. Данные о проницаемости чистого никеля соответствуют результатам других авторов (например, [6]).

Из приведенных данных следует, что в указанном температурном интервале вольфрамовое покрытие уменьшает водородопроницаемость никеля, причем при низких температурах более чем на порядок; скорость проникновения сквозь систему вольфрам – никель более чем на три порядка выше, чем сквозь чистый вольфрам, хотя и характеризуется энергией активации 1.08 эВ, практически равной энергии активации проникновения сквозь вольфрам.

Включение плазмы приводит к возрастанию проницаемости как чистого никеля, так и никеля с покрытием в несколько раз (рис. 2). Скорость проникновения сквозь никель с покрытием, так же как и при взаимодействии с молекулярным дейтерием, ниже скорости проникновения сквозь чистый никель. Таким образом, в исследованном температурном диапазоне вольфрамовое покрытие уменьшает дейтеропроницаемость никеля как в контакте с молекулярным дейтерием, так и в контакте с плазмой.

Энергия активации проникновения дейтерия E_P сквозь сэндвич и сквозь никель в условиях взаимодействия с плазмой оказалась одинаковой и равной энергии активации диффузии дейтерия E_D в никеле. Из этого следует, что в обоих случаях проникновение лимитируется диффузией в никеле. Действительно, в диффузионно-лимитированном режиме проникновения энергия активации процесса равна сумме энергии активации диффузии и теплоты растворения. Для никеля эти величины равны 0.42 и 0.16 эВ [7] соответственно. Таким образом, энергия активации проникновения дейтерия сквозь никель получается равной 0.58 эВ, что практически совпадает с величиной 0.57 эВ, полученной из опытов по проникновению при контакте с молекулярным дейтерием. Что касается сэндвича, то в этом случае дейтерий растворяется в слое, контактирующем с газом, т.е. в

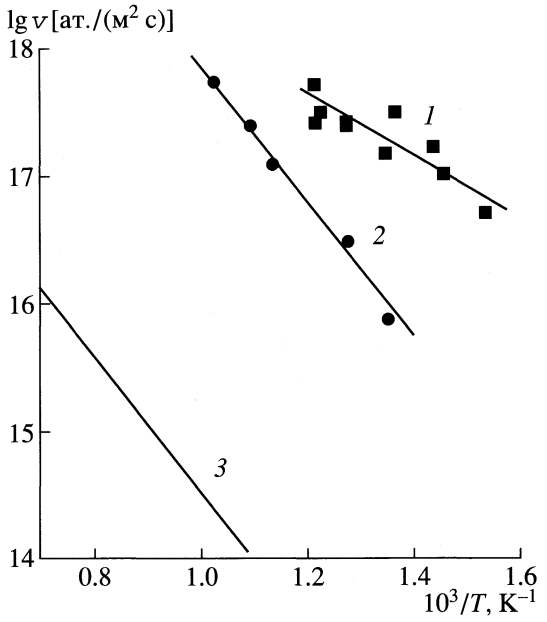


Рис. 1. Температурные зависимости скорости проникновения дейтерия сквозь никель (*1*) и никель с вольфрамовым покрытием (*2*) в контакте с молекулярным дейтерием при давлении $p = 0.4$ Па и скорости проникновения сквозь вольфрам [2], пересчитанной на то же давление и толщину (*3*).

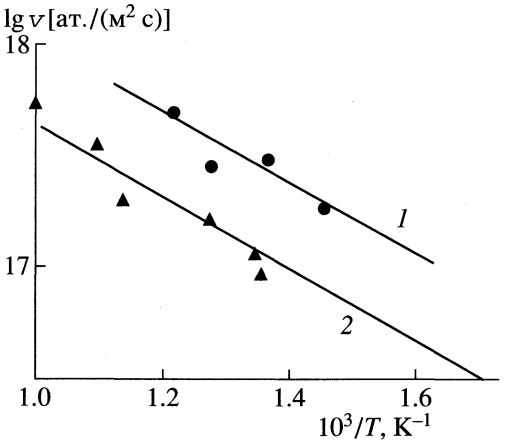


Рис. 2. Температурные зависимости скорости проникновения дейтерия сквозь никель (*1*) и никель с вольфрамовым покрытием (*2*) при взаимодействии с дейтериевой плазмой, поток падающих ионов 2.4×10^{20} D/(м² с), энергия ионов 50 эВ.

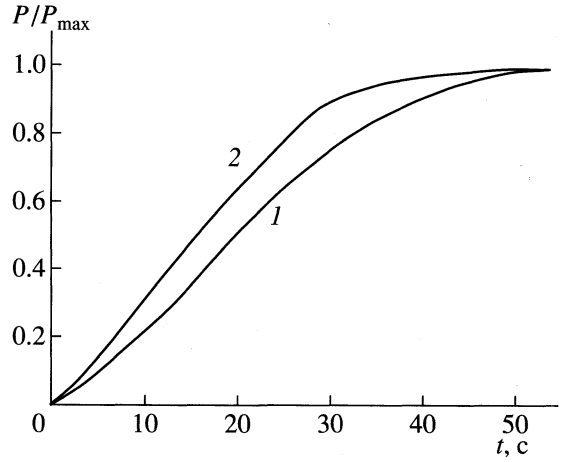


Рис. 3. Кинетические кривые нормированного (на максимальный поток) потока дейтерия сквозь сэндвич W–Ni (*1*, эксперимент) и сквозь никель (*2*, расчет) при 877 K.

вольфраме. Литературные данные о теплотах растворения водорода в вольфраме имеют разброс в интервале от 0.2 [8] до 1.04 эВ [9]. Если взять среднее значение (0.62 эВ), то для сэндвича величина E_P получается равной 1.04 эВ и практически совпадающей с полученной в наших экспериментах (1.08 эВ).

Поскольку при взаимодействии с плазмой дейтерий внедряется в металл, и стадия растворения отсутствует, то энергия активации проникновения равна энергии активации диффузии, что и наблюдается в эксперименте. Таким образом, изменение энергии активации проникновения при включении плазмы связано не с изменением скоростей адсорбционно-десорбционных процессов под воздействием ионной бомбардировки, как можно было бы предположить, а с тем фактом, что ионы и атомы безактивационно проникают в металл, "отменяя" тем самым стадию растворения и уменьшая энергию активации проникновения на величину, равную теплоте растворения.

В пользу такого заключения свидетельствуют также результаты экспериментов с ионами разных энергий, выполненные при 755 K. Оказалось, что величина проникающего потока сквозь сэндвич не зависит от энергии бомбардирующих ионов, которая изменялась от нескольких десятков до 350 эВ в пересчете на ион D^+. Такая же проницаемость была зарегистрирована при взаимодействии с атомарным дейтерием при подаче на образец положительного запирающего потенциала. В пересчете на величину падающего потока водородопроницаемость оказалась такой же, как и при контакте с плазмой. Эти эксперименты показывают, что ионная бомбардировка не влияет существенно на поверхностные процессы, а проникновение дейтерия определяется диффузией.

Нестационарная стадия проникновения дейтерия сквозь систему W–Ni в контакте как с молекулярным дейтерием, так и с плазмой характеризуется практически одинаковым временем выхода на стационарный уровень, что указывает на отсутствие влияния плазменного облучения на коэффициент диффузии дейтерия.

На рис. 3 показана экспериментальная кинетическая кривая скорости проникновения дейтерия сквозь сэндвич в условиях плазменного облучения при 877 K, нормированная на величину стационарного потока. Здесь же приведена нормированная кинетическая кривая для чистого никеля, рассчитанная для той же температуры по формуле [10]:

$$I/I_{\max} = 1 + 2\sum(-1)^n \exp(-n^2\pi^2 Dt/d^2), \qquad (1)$$

где D – коэффициент диффузии, d – толщина мембраны, t – время. Коэффициенты диффузии водорода в Ni были взяты из [7]. Оказалось, что обе кинетические кривые отличаются незначительно. Это означает, что коэффициенты диффузии дейтерия в сэндвиче и в никеле близки. Следовательно, подтверждается вывод о том, что проникновение сквозь сэндвич лимитируется диффузией сквозь никелевый слой.

В случае, когда толщина покрытия много меньше, чем толщина мембраны, концентрации дейтерия на входной и выходной сторонах покрытия отличаются несущественно. При этом двухслойную мембрану можно рассматривать как однослойную никелевую мембрану с вольфрамовым поверхностным слоем с почти однородным распределением дейтерия в нем. Коэффициент рекомбинации дейтерия на поверхности вольфрама K_W можно оценить, используя хорошо известные параметры взаимодействия дейтерий–никель. Концентрация дейтерия c_W в вольфрамовом покрытии связана с реэмиссионным потоком J_R следующим образом [11]:

$$J_R = K_W c_W^2. \qquad (2)$$

Поскольку в нашем случае проникающий поток P много меньше падающего Q, то $J_R \approx Q$, и коэффициент рекомбинации может быть вычислен по формуле

$$K_W = \alpha Q/c_W^2, \qquad (3)$$

где α – коэффициент внедрения, показывающий, какая доля падающего потока попадает в металл.

Следует подчеркнуть, что выражение (3) справедливо только для тех условий, когда проникающий поток много меньше падающего. Пределы применимости выражений (2) и (3) определяются, как отмечено в [11], условием равновесия между концентрациями водорода на поверхности и в приповерхностном слое. Согласно [11], оно за-

ключается в том, что скорости перехода адсорбированных атомов с поверхности в объем и из объема на поверхность примерно равны и много больше величины падающего потока.

Предельная величина падающего потока может быть определена, исходя из того факта, что при увеличении падающего потока Q концентрация внедренного водорода не может расти бесконечно, а имеет некоторое максимальное значение c_{max}, которое, согласно [12], может быть принято равным концентрации междоузельных положений в решетке, доступных для заселения атомами водорода. Поэтому данное ограничение сводится к тому, что выражение (3) будет действительным тогда, когда падающий поток ионов будет $Q \ll K_W c_{max}^2$, т.е. $c_W^2 \ll c_{max}^2$. Таким образом, для вычисления скорости рекомбинации дейтерия на поверхности вольфрама необходимо знать концентрацию c_W, которая может быть определена из экспериментов по проникновению.

В диффузионно-лимитированном режиме стационарный проникающий поток дейтерия равен:

$$P = D_{Ni}(c_{Ni} - c_0)/d_{Ni}, \quad (4)$$

где D_{Ni} и d_{Ni} – коэффициент диффузии дейтерия в Ni и толщина никелевой мембраны; c_{Ni} – концентрация дейтерия в никеле на границе между вольфрамом и никелем и c_0 – концентрация дейтерия на выходной поверхности мембраны. Таким образом, величина c_{Ni} может быть вычислена из выражения (4).

Обычно предполагают, что на границе раздела двух металлов отношение концентраций водорода в металлах равно отношению равновесных растворимостей водорода в них [11, 13]. Однако, на наш взгляд, при проникновении водорода это не всегда выполняется. Равновесная растворимость определяет содержание водорода в металле при определенных температуре и давлении в термодинамически равновесных условиях. При диффузионном проникновении концентрация водорода на границе раздела уже не является равновесной величиной и определяется отношением скоростей поверхностных процессов и скоростей диффузионного подвода (D_W/d_W) и отвода (D_{Ni}/d_{Ni}) водорода. В этом случае отношение концентраций дейтерия на границе раздела может не совпадать с отношением равновесных растворимостей. Если скорость перехода через границу раздела W–Ni мала, а скорость диффузионного отвода в никель велика, то концентрация дейтерия в никеле на границе раздела не достигнет равновесной величины, тогда как в условиях ионной бомбардировки концентрация дейтерия в вольфраме на границе раздела может превысить равновесную растворимость. Поэтому мы считаем, что в первом приближении отношение концентраций дейтерия

Значения коэффициентов рекомбинации дейтерия на поверхности вольфрама (K_W, м^4/с) и параметра $S = S_W/S_{Ni}$

T, K	$S \times 10^6$	$K_W \times 10^{15}$	$S \times 10^2$	$K_W \times 10^{23}$
	случай 1		случай 2	
735	0.8	140	0.74	200
781	1.7	30	1.5	10
877	7.5	1.7	6.7	20
909	11	0.64	9	0.95
966	20	0.2	17	0.28

c_W/c_{Ni} на границе раздела двух металлов может быть представлено как $(S_W D_W/d_W)/(S_{Ni}D_{Ni}/d_{Ni})$, где S_W и S_{Ni} – равновесные растворимости водорода в вольфраме и никеле соответственно. Отметим, что такой же член появляется при анализе "времени запаздывания" при описании нестационарной стадии проникновения водорода сквозь многослойные мембраны [10, 14].

Расчет скоростей рекомбинации был выполнен для обоих случаев: 1) $c_W/c_{Ni} = S_W/S_{Ni}$, 2) $c_W/c_{Ni} = (S_W D_W/d_W)/(S_{Ni}D_{Ni}/d_{Ni})$. Для вычисления K_W использовалось выражение:

$$K_W = Q/c_W^2 = (Q/P^2S^2)(D_{Ni}^2/d_{Ni}^2), \quad (5)$$

полученное из (3) и (4) в предположении, что $c_0 \approx 0$; параметр $S = S_W/S_{Ni}$ для первого случая и $S = (S_W D_W d_{Ni}/S_{Ni}D_{Ni}d_W)$ для второго. Данные растворимости и диффузии дейтерия в вольфраме $S_0 = 8 \times 10^{17}$ ат. D/(см^3 Па$^{1/2}$), $E_S = 1.04$ эВ и $D_0 = 4.1 \times 10^{-7}$ м^2/с, $E_D = 0.39$ эВ были взяты из работы [9], а о растворимости и диффузии в никеле $S_0 = 1 \times 10^{18}$ ат. D(см^3 Па$^{1/2}$), $E_S = 0.16$ эВ и $D_0 = 6.9 \times 10^{-7}$ м^2/с, $E_D = 0.42$ эВ – из работы [7]. Рассчитанные значения коэффициентов рекомбинации дейтерия на поверхности вольфрама K_W и параметра S приведены в таблице.

Полученные коэффициенты рекомбинации для случая 1 оказались очень высокими, превышающими все известные значения, в том числе и для других металлов. По-видимому, они являются верхней границей для рекомбинации дейтерия на вольфраме. Напротив, коэффициенты рекомбинации для случая (2) представляются более разумными, если их сравнивать со значениями для других металлов.

Коэффициенты рекомбинации K_W дейтерия на поверхности вольфрама были рассчитаны также авторами [13] на основании экспериментальных данных о проникновении дейтерия сквозь вольфрамовую фольгу. Значения, полученные для случая (2), не сильно отличаются от данных [13], но имеют противоположную температурную зависимость (рис. 4).

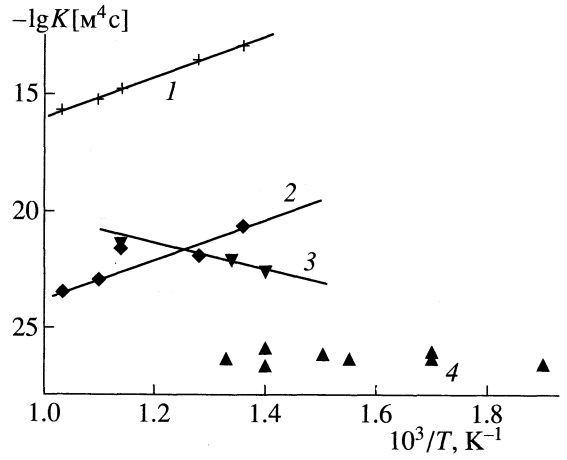


Рис. 4. Сравнение коэффициентов рекомбинации дейтерия на поверхности вольфрама (*1–3*) и никеля [6] (*4*); *1* и *2* – первый и второй случаи (см. текст), *3* – данные [13].

В настоящее время наиболее известными моделями, описывающими рекомбинацию водорода на поверхности твердых тел, являются модели Баскеса [12] и Пика и Зонненберга [15]. Температурная зависимость скорости рекомбинации, согласно модели Баскеса [12], записывается в виде

$$K = K_0 \exp[(2E_S - E_X)/kT], \qquad (6)$$

согласно модели Пика и Зонненберга [15], в виде

$$K = K_0 \exp(2E_S/kT). \qquad (7)$$

Здесь $E_X = E_S + E_D$, если $E_S + E_D > 0$, и $E_X = 0$ в других случаях.

Используя данные для вольфрама (E_S = 1.04 эВ и E_D = 0.39 эВ), легко показать, что и в той, и в другой модели скорость рекомбинации уменьшается с ростом температуры. Такая же температурная зависимость была получена и в данной работе. Но энергия активации отличалась от полученных в моделях Баскеса (0.65 эВ) и Пика и Зонненберга (2.08 эВ). Отличие указанных моделей друг от друга: Пик и Зонненберг считают, что водород выделяется только в результате рекомбинации двух поверхностных атомов, тогда как в модели Баскеса рассматривается еще и механизм выделения водорода в результате рекомбинации атома водорода, сидящего на поверхности, и водородного атома, приходящего на поверхность из объема металла, вследствие чего появляется энергия активации диффузии.

Мы оценили из наших экспериментов энергию активации рекомбинации дейтерия, которая оказалась равной 1.7 эВ. Эта величина находится между полученными из моделей Баскеса и Пика и Зонненберга. Различие может быть связано со следующими факторами.

1. Мы использовали ионы низких энергий, когда глубина имплантации мала, и атомы и ионы водорода останавливаются на поверхности и в приповерхностных слоях металла. Основным механизмом выделения дейтерия в этих условиях, повидимому, является рекомбинация поверхностных атомов, хотя выделение по дополнительному механизму, предложенному Баскесом, также имеет место. Поэтому энергия активации больше, чем в модели Баскеса, но меньше, чем в модели Пика и Зонненберга.

2. Методом электронно-зондового микроанализа на поверхности вольфрама было обнаружено присутствие углерода и кислорода, которые могут изменить энергию активации процесса рекомбинации дейтерия.

Оказалось, что и наши, и данные Андерла и др. [13] о коэффициентах рекомбинации дейтерия на поверхности вольфрама выше, чем аналогичные величины для никеля (рис. 4). Коэффициенты рекомбинации дейтерия на никеле были взяты из работы [6]. Причина того, что коэффициенты рекомбинации на вольфраме оказались выше, чем на никеле, неясна. Но этот факт указывает на то, что низкая водородопроницаемость вольфрама обусловлена не только низкой растворимостью водорода, но и высокими скоростями рекомбинации по сравнению с полученными для других металлов.

Таким образом, вольфрамовое покрытие толщиной 50 нм уменьшает проницаемость никеля в температурном диапазоне 700–1000 K как в контакте с молекулярным дейтерием, так и при облучении дейтериевой плазмой. С использованием экспериментальных данных о проникновении дейтерия сквозь сэндвич W–Ni в стационарном режиме были вычислены коэффициенты рекомбинации дейтерия на поверхности вольфрама для двух случаев: 1) когда отношение концентраций дейтерия на границе раздела вольфрам–никель равно отношению равновесных растворимостей в этих металлах; 2) когда это отношение равно $(S_W D_W/d_W)/(S_{Ni} D_{Ni}/d_{Ni})$. Значения, полученные в первом случае, соответствуют верхнему пределу скоростей рекомбинации дейтерия на вольфраме. Величины, полученные во втором случае, по нашему мнению, являются реальными для рекомбинации на поверхности вольфрама. Более высокие скорости рекомбинации так же, как и более низкая растворимость водорода в вольфраме, являются причинами более низкой водородопроницаемости этого металла по сравнению с никелем.

Работа выполнена при поддержке Департамента энергии США (контракт LG-9196 с Национальными лабораториями Сандия).

Авторы благодарны С.Ф. Тимашеву за плодотворную дискуссию и полезные замечания, которые были учтены при подготовке окончательного варианта статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sharapov V.M., Kanaev A.I., Zakharov A.P.* // J. Nucl. Mater. 1994. V. 212–215. P. 1492.
2. *Zakharov A.P., Sharapov V.M., Babad-Zakhryapin A.A.* // Proc. of the 1st Intern. Congress on Hydrogen in Metals. Paris, France, 1972. P. 217.
3. *Frauenfelder R.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 3955.
4. *Webb R.W.* // NAA–SR, n° 10462, Atomics International. Canada Park. California, 1965.
5. *Aitken E.A., Brassfield H.C., Conn P.K. et al.* // Trans. Met. Soc. AIME. 1967. V. 239. P. 1565.
6. *Causey R.A., Baskes M.I.* // J. Nucl. Mater. 1987. V. 145–147. P. 284.
7. *Wilson K.L., Bastasz R., Causey R.A. et al.* // Atomic and Plasma–Material Interaction Data for Fusion, Supplement to the Journal Nuclear Fusion. 1991. V. 1. P. 31.
8. *Мазаев А.А., Аварбе Р.Г., Вильк Ю.Н.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 4. С. 255.
9. *Frauenfelder R.J.* // J. Vac. Sci. Technol. 1969. V. 6. P. 388.
10. *Kompaniets T.N., Kurdyumov A.A.* // Progress in Surg. Sci. 1984. V. 17. P. 75.
11. *Waelbroeck F.* // Ber. der Kernforschungsanlage Juelich. Dezember. 1984. Nr. 1966.
12. *Baskes M.I.* // J. Nucl. Mater. 1980. V. 92. P. 318.
13. *Anderl R.A., Holland D.F., Longhurst G.R.* // Ibid. 1990. V. 176–177. P. 683.
14. *Zuchner H.* // Proc. JIMIS-2: Hydrogen in Metals. 1977. P. 101.
15. *Pick M.A., Sonnenberg K.* // J. Nuck. Mater. 1985. V. 131. P. 208.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2266–2272

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.219.3

КВАЗИГОМОГЕННАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕНОСА В ХАОТИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

© 2001 г. Ю. А. Попов

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступила в редакцию 14.03.2001 г.

Изложен новый метод описания процессов переноса в хаотической пористой среде, структура которой предполагается случайной. Разработана процедура усреднения уравнений переноса в поровом пространстве среды, в результате которого получены уравнения для средних, т.е. наблюдаемых величин (концентраций диффундирующих компонент, потоков их диффузии и др.). Их коэффициенты выражены через физические и структурные характеристики среды, ее эффективную проводимость, пористость, удельную внутреннюю поверхность, среднюю извилистость и радиус пор. Показано, что разработанный метод отражает возможные реакции на межфазной внутренней поверхности среды, на основе рассмотрения кинетики которых формулируются граничные условия для уравнений переноса с учетом физических и структурных свойств среды. Показано, что метод применим к различным задачам, связанным, например, с диффузией или гидродинамическим течением в пористых средах, с распространением в них электромагнитных сигналов и др.

Пористую среду в общем случае можно определить двумя свойствами. Во-первых, она гетерогенна, т.е. состоит из двух фаз. Во-вторых, она имеет внутреннюю межфазную поверхность Σ, геометрия которой изменяется на характерном масштабе $R^0 \ll L$, где L – линейный размер всей системы. Объемы фаз взаимно перемешаны, конфигурация межфазной поверхности Σ хаотична, ее искривления по всем направлениям случайны и равновероятны. Суммарный объем пор, ограниченный поверхностью Σ, представляет поровое пространство Ω среды.

Физические процессы переноса вещества и зарядов в пространстве Ω и другие процессы описываются в каждом случае определенной краевой задачей с граничными условиями на поверхности Σ. С помощью этих условий можно учитывать различные поверхностные явления на Σ, если только они сопутствуют объемным процессам.

Практически важным примером является рассмотренный в дальнейшем частный случай двухфазной твердо-жидкой пористой среды, пространство Ω которой заполнено раствором электролита. Если его ионные компоненты с концентрациями $c(\mathbf{r}, t)$ диффундируют в Ω, то для каждой компоненты соответствующая краевая задача для $c(\mathbf{r}, t)$ имеет вид

$$\begin{aligned} \partial c/\partial t &= -\mathrm{div}(D\nabla c) - q_{об}(c), \\ -D\partial c/\partial n|_\Sigma &= q_{пов}(c), \end{aligned} \qquad (1)$$

где $q_{об}(c)$ и $q_{пов}(c)$ – плотности объемных и поверхностных источников.

Вследствие хаотичности (случайности) геометрии межфазной границы Σ для решения (1) и других задач можно использовать статистический подход, излагаемый ниже. Он основан на так называемом гомогенном усреднении уравнений и использовании общего метода [1] ортогональных криволинейных координат, естественных для геометрии пор пространства Ω, ограниченного поверхностью Σ. В его рамках задачей теории служит не вычисление различных характерных функций $A(r)$ во всех точках r пористой среды, т.е. точное решение (1), а определение средних значений $\overline{A(r)}$ этих функций.

Такой подход соответствует тому, что измерению сопутствует усреднение, так что средние значения $\overline{A(r)}$ являются наблюдаемыми на опыте величинами. Усреднение производится по некоторому объему $\tau(r)$ среды, малому сравнительно с ее полным объемом $V \sim L^3$ и вместе с тем содержащему множество структурных элементов с характерным объемом R^3. (В теории сплошных сред [2–4] проводится аналогичное усреднение физических величин, зависящих от микроструктуры вещества. В качестве объема усреднения используется так называемый физически бесконечно малый объем v. Среднее $\overline{A(r)}$ от $A(\mathbf{r})$ определяется формулой

$$\overline{A(r)} = \frac{1}{v}\int_v A(r + r')dr',$$

$$a \le v^{1/3} \le L,$$

где a – межатомное расстояние.)

Геометрия объема $\tau(r)$ и объема всей среды выбираются из соображений максимального упрощения задачи. Для принципиальной разработки общей теории представим пористую среду плоским слоем толщиной l, через который происходит процесс переноса вдоль нормальной координаты (x). Объем $\tau(r)$ выберем в виде параллелепипеда с площадью $\Delta\Sigma$ его видимой поверхности и толщиной dx. Этот объем $\tau(r) = \Delta\Sigma dx$ пронизан отрезками пор, число которых обозначим ΔN. В излагаемой теории необходимо вычисление локальной пористости, удельной внутренней (т.е. межфазной) поверхности, удельной проводимости среды, среднего радиуса пор и др. Гомогенное усреднение этих основных величин производится с помощью оператора

$$\hat{\sum} = \frac{1}{\Delta\Sigma}\sum_{i=1}^{\Delta N}, \qquad (2)$$

который усредняет значения соответствующей величины в отрезках пор объема τ. Если в пористой системе происходят случайные во времени процессы (например, по каким-то причинам флуктуирует форма межфазной поверхности Σ), то (2) нужно дополнить усреднением по некоторому временному интервалу, сравнительно с которым продолжительность флуктуаций мала.

При гомогенном усреднении (2) все величины, определенные в пространстве Ω (например, концентрации ионов и их диффузионные потоки, которые отличны от нуля лишь в Ω), соотносятся к объему V всей среды. В результате локализованные в Ω процессы распределяются ("размазываются") по объему V среды с эффективно измененной скоростью, но их суммарная интенсивность при этом остается неизменной. Плотность истинных интегральных потоков диффузии автоматически совпадает с вычисляемой средней плотностью, которая выражается через так называемые эффективные коэффициенты переноса.

Эти коэффициенты самосогласованным образом учитывают структурные характеристики среды (пористость, извилистость, средний радиус пор и др.). Одновременно поверхностные источники $q_{пов}(c)$ в (1) из граничного условия переводятся непосредственно в правую часть уравнения переноса, которое к тому же в макроскопических (т.е. не связанных с усреднением, см. ниже) координатах становится одномерным. В целом процедура гомогенного усреднения такова, что автоматически соблюдается эквивалентность между вычисляемыми средними и истинными интегральными свойствами среды.

Излагаемый статистический подход позволяет рассчитывать процессы переноса вещества, зарядов и решать другие задачи в пористых средах, не прибегая к их традиционному моделированию уложенными сферами, пересекающимися цилиндриками и др. Таким образом, исключается необходимость произвольной замены их реальной хаотической структуры системой регулярных элементов, которая всегда оставляет открытым вопрос об адекватности среды и ее модели.

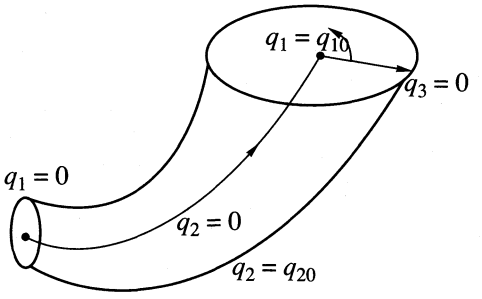
Указанный подход означает эквивалентную замену реальной пористой структуры эффективной гомогенной средой, в которой фазы неразличимы. Физические характеристики процессов в ней, именно эффективные коэффициенты переноса (диффузии, электропроводности и др.) соответствуют гетерогенным характеристикам реальной среды, "размазанным" по всему ее объему V. В этом смысле изложенный подход можно назвать гомогенным приближением.

Метод криволинейных координат, естественных для геометрии пор

Определение понятия криволинейной (извилистой) поры, которое в пористой хаотической среде всегда интуитивно, позволит получить выражения для эффективных коэффициентов переноса, для структурных характеристик среды (ее пористости $g = \Delta V_ж/\Delta V$, удельной внутренней поверхности $s_{уд} = \Delta s/\Delta V$, где $\Delta V_ж$ и Δs – объем пор и их поверхность в объеме ΔV среды; извилистости γ, см. ниже и др.), а также установить связь между этими величинами и провести гомогенное усреднение уравнений диффузии (1). С этой целью введем в поровом пространстве Ω систему криволинейных ортогональных координат.

Рассмотрим стационарный поток некоторой физической величины Ψ (например, поток массы или электрических зарядов) в жидкой фазе, не содержащей объемных источников. Очевидно, что линии тока и эквипотенциали к ним (связанные с решением уравнения Лапласа $\Delta\Psi = 0$) определяются геометрией порового пространства Ω и дополнительными условиями на его граничной поверхности $\Sigma(r)$. Если она непроводящая, то линии тока расположатся вдоль $\Sigma(r)$, а эквипотенциальные сечения поры ортогонально к $\Sigma(r)$. Вследствие хаотичности и пересеченности порового пространства некоторые эквипотенциали неизбежно касаются стенок $\Sigma(r)$. Точки (или линии) касания определяют одновременно места ветвления тока. Такие эквипотенциальные поверхности разделяют пространство Ω на элементы Ω_i, в которых точки ветвления отсутствуют. Эти односвязанные элементы в общем случае и являются отельными порами.

Далее в каждой i-й поре рассмотрим систему q_{1i}-линий, совпадающих с линиями тока, и q_i-поверхностей, совпадающих с эквипотенциалями. На q_i-поверхностях введем q_{2i}-линии, ортогональные к стенкам поры, и замкнутые (циклические) q_{3i}-линии, ортогональные q_{2i}- и q_{1i}-линиям. Систе-



Координатные линии q_1, q_2, q_3 в криволинейной поре.

ма q_{1i}-, q_{2i}-, q_{3i}-линий представляет собственные ортогональные координаты i-й поры, естественные для ее геометрии. В дальнейшем индексы i для простоты опущены, но подразумеваются.

Начало отсчета и интервалы изменения координат $q_{1,2,3}$ определим следующим образом (рисунок): 1) координата q_1 отсчитывается от начальной, проходящей через точку ветвления эквипотенциальной поверхности; конечная эквипотенциаль соответствует максимальному значению $q_1 = q_{10}$; 2) координата q_2 отсчитывается от осевой линии q_1, единственной в каждой поре; максимальное значение $q_2 = q_{20}$ достигается на стенке поры, т.е. на ее боковой поверхности; значение q_{20} можно считать максимальным радиусом R поры; 3) координата q_3 (рад) изменяется в пределах $0 \le q_3 \le 2\pi$, начало ее отсчета безразлично.

Используя криволинейную координатную систему q_1, q_2, q_3, выразим далее дифференциальные свойства криволинейной (извилистой) поры и ее проводимость.

Дифференциальные свойства пор. Эффективные коэффициенты переноса

Величины элементарных дуг dl-координатных линий q_1, q_2, q_3, элементарных площадок ds и элементарного объема dV поры равны [5] соответственно

$$\left.\begin{aligned} &dl_1 = H_1 dq_1, \quad dl_2 = H_2 dq_2, \quad dl_3 = H_3 dq_3, \\ &ds_1 = H_2 H_3 dq_2 dq_3, \quad ds_2 = H_1 H_3 dq_1 dq_3, \\ &ds_3 = H_2 H_1 dq_2 dq_1, \quad dV = H_1 H_2 H_3 dq_1 dq_2 dq_3, \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

где H_1, H_2, H_3 – коэффициенты Ламэ, зависящие от криволинейных координат q_1, q_2, q_3. Объем dV и боковая поверхность $ds_{бок}$ элемента поры, ограниченного эквипотенциальными сечениями $q = q_1$, $q = q_1 + dq_1$, выражаются формулами

$$\begin{aligned} ds_{бок} &= dq_1 \int_0^{2\pi} dq_3 (H_1 H_3)_{q_{20}}, \\ dV &= dq_1 \int_0^{2\pi} dq_3 \int_0^{q_{20}} dq_2 (H_1 H_2 H_3), \end{aligned} \quad (4)$$

в которых значение q_{20} соответствует координате стенки поры (рисунок). В проводящей поре дифференциальное сопротивление $d\rho$ элемента $q_1, q_1 + dq_1$ и полный ток J через поперечное сечение определяются решением краевой задачи для потенциала

$$\Delta\Psi = 0, \quad \frac{\partial\Psi}{\partial n}\Big|_{\Sigma} = 0, \quad J = -\chi\nabla\Psi, \quad (5)$$

где χ – истинный коэффициент проводимости, J – плотность тока. Из (5) с учетом того, что q_1-линии совпадают с линиями тока, следует

$$\left.\begin{aligned} d\rho &= dq_1 \left[\chi \int_0^{q_{20}} dq_2 \int_0^{2\pi} dq_3 \left(\frac{H_2 H_3}{H_1}\right)\right]^{-1}, \\ J &= \chi \frac{d\rho(q_1)}{dq_1} \int_0^{q_{20}} dq_2 \int_0^{2\pi} \left(\frac{H_2 H_3}{H_1}\right) dq_3. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

В соотношениях (4), (6), определяющих дифференциальные свойства порового пространства Ω, в дальнейшем перейдем от q_1, q_2, q_3 к более удобным переменным, именно радиальной координате r, осевой криволинейной координате z и азимутальному углу φ. Положим в соответствии с (3)

$$\left.\begin{aligned} &q_1 = z, \quad q_2 = r, \quad q_3 = \varphi, \\ &0 \le z \le Z, \quad 0 \le r \le R, \quad 0 \le \varphi \le 2\pi, \\ &H_1 = \alpha_z, \quad H_2 = \alpha_r, \quad H_3 = r\alpha_\varphi, \\ &dl_1 \equiv dl_z = \alpha_z dr, \; dl_2 \equiv dl_r = \alpha_r dr, \\ &dl_3 \equiv dl_\varphi = \alpha_\varphi r d\varphi. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Безразмерные параметры $\alpha_z = \alpha_z(z, r, \varphi)$, $\alpha_r = \alpha_r(z, r, \varphi)$, $\alpha_\varphi = \alpha_\varphi(z, r, \varphi)$ являются функциями z, r, φ. Их отличие от единицы определяет меру отклонения собственных координат произвольной поры от прямолинейных. Характерные для r и z масштабы R и Z можно связать с размерами поры, приняв с учетом (7)

$$\begin{aligned} s_\perp(z) &= \int_0^R dr \int_0^{2\pi} \alpha_r r \alpha_\varphi d\varphi = \pi R^2, \\ L &= \int_0^z (\alpha_z)_{r=0} dz = Z, \end{aligned} \quad (8)$$

где $s_\perp(z)$ и L – площадь поперечного сечения и длина поры.

Характеристикой пор служит также их извилистость

$$\gamma = dz/dx, \qquad (9)$$

где $z(x)$ – собственная координата криволинейной поры. Выражения для основных характеристик пористой структуры, именно ее пористости g, удельной внутренней поверхности $s_{уд}$ и удельной проводимости $\chi_{уд}$ получены ниже с помощью оператора $\hat{\sum}$ (2), т.е. перехода к гомогенному приближению в плоской пористой среде. В ее поровом пространстве Ω, заполненном раствором электролита, диффундируют ионные компоненты и в среднем поток ионов направлен вдоль макроскопической координаты x.

Если в общем случае процесс переноса влияет на объем пор, то пористость, удельная внутренняя поверхность и проводимость среды могут зависеть от x. В этом смысле они являются локальными величинами. Примером служит рассмотренный в последующем случай, когда диффундирующие ионные компоненты образуют на стенках пор осадок труднорастворимой соли и диффузия влияет на объем пространства Ω. Вследствие градиента ионных концентраций $c(x, t)$ он начинает зависеть от x.

В плоском случае объем $\tau = \Delta\Sigma dx$ гомогенного усреднения, т.е. параллелепипед с внешней видимой поверхностью $\Delta\Sigma$ и толщиной dx пронизывается (см. выше) отрезками пор, число которых ΔN. Усреднив с помощью оператора $\hat{\sum}$ объем, боковую поверхность и сопротивление отрезка i-й поры (точнее величины dV_i/dx, ds_i/dx, $d\rho_i/dx$), получаем искомые пористость g, удельную внутреннюю поверхность $s_{уд}$ и эффективную проводимость $\chi_{эф}$ всей пористой среды[1]:

$$\left.\begin{aligned}
g &= \frac{1}{\Delta\Sigma}\sum_{i=1}^{\Delta N}\left(\frac{dV_i}{dx}\right), \quad \frac{dV_i}{dx} = \gamma_i\int_0^{R_i} dr\int_0^{2\pi} d\varphi\,\alpha_{ir}\alpha_{iz}r\alpha_{i\varphi},\\
s_{уд} &= \frac{1}{\Delta\Sigma}\sum_{i=1}^{\Delta N}\left(\frac{ds_i}{dx}\right), \quad \frac{ds_i}{dx} = \gamma_i\int_0^{2\pi} d\varphi\,(\alpha_{iz}r\alpha_{i\varphi})_{r=R_i},\\
\chi_{эф} &= \frac{1}{\Delta\Sigma}\sum_{i=1}^{\Delta N}\left(\frac{dx}{d\rho_i}\right), \quad \frac{d\rho_i}{dx} = \frac{\gamma_i}{\chi}\left[\int_0^{R_i} dr\int_0^{2\pi} d\varphi\left(\frac{\alpha_{ir}r\alpha_{i\varphi}}{\alpha_{iz}}\right)\right]^{-1}.
\end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

Далее в (10) при суммировании по индексу i (т.е. по множеству пор в объеме τ) учитывается, что в хаотическом пространстве Ω искривления дуг dl_{ir}, dl_{iz}, $dl_{i\varphi}$ по различным направлениям слабо коррелированны. Поэтому (черта – знак усреднения)

$$\overline{(\alpha_{iz}\alpha_{ir}\alpha_{i\varphi})} \approx \bar{\alpha}_z\bar{\alpha}_r\bar{\alpha}_\varphi = 1$$

и

$$g = v\pi\bar{R}^2\bar{\gamma}, \quad s_{уд} = v2\pi\bar{R}\bar{\gamma}, \quad \chi_{эф} = v\chi\pi\bar{R}^2/\bar{\gamma}, \qquad (11)$$

т.е.

$$\chi_{эф} = \chi g/\bar{\gamma}^2, \quad D_{эф} = Dg/\bar{\gamma}^2,$$
$$s_{уд} = 2g/\bar{R}, \quad v = \Delta N/\Delta\Sigma.$$

Эти соотношения для произвольной хаотической структуры ранее не были получены. При этом в (10), (11) в зависимости от рассматриваемого процесса величина χ является либо истинным коэффициентом электропроводности λ, либо диффузии D. Извилистость $\bar{\gamma}$ вычисляется из общего определения длины дуги $dl_{iz} = \alpha_{iz}\,dz_i$ и формул

$$dl_{iz}/dx = (dl_{iz}/dz_i)(dz_i/dx) = \alpha_{iz}\gamma_i,$$
$$dx = dl_{iz}\cos\theta_i\cos\varphi_i,$$

где θ_i, φ_i – направляющие углы дуги dl_{iz}. Среднее значение производной dl_{iz}/dx по множеству пор

$$\overline{(dx/dl_{iz})} \sim 1/\bar{\alpha}_{iz}\bar{\gamma} \sim 1/\bar{\gamma}.$$

Одновременно это среднее равно интегралу от производной по всем ориентациям дуги dl_{iz}, т.е. по полусфере единичного радиуса

$$\overline{(dx/dl_{iz})} = \frac{1}{\pi^2}\int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\theta\cos\theta\int_{-\pi/2}^{-\pi/2} d\varphi\cos\varphi = \frac{4}{\pi^2}.$$

[1] Напомним, что индекс i нумерует поры в объеме усреднения $\tau = \Delta\Sigma dx$, и каждая i-ая пора имеет свои собственные криволинейные координаты z_i, r_i, φ_i. Но выше для упрощения записи формул мы условились индекс i не писать, и он подразумевался неявно. В формулах (10) и в последующих вследствие суммирования по множеству пор индекс i введен.

Отсюда искомая извилистость

$$\bar{\gamma} = \pi^2/4.$$

Теория диффузии в хаотической пористой среде

На основе полученных результатов можно рассматривать различные процессы в пространстве Ω хаотической пористой среды. При этом можно учитывать реакции на случайной межфазной, т.е. внутренней поверхности Σ среды, если только они происходят. Они служат основой для граничных условий к уравнениям процессов переноса в прикладных задачах.

Используя (1)–(11), рассмотрим диффузию (1) ионных компонентов раствора, заполняющего пространство Ω. Уравнение (1) определяет концентрацию каждого из компонентов, т.е. практически имеется система уравнений типа (1), зацепляющихся посредством объемных $q_{об}$ и поверхностных $q_{пов}$ источников.

Получить решение (1) нереально, поскольку межфазная поверхность Σ хаотична, и для его решения необходим изложенный выше статистический подход, т.е. гомогенное приближение. Вначале отнесем (1) к i-й поре. Затем распишем его в собственных криволинейных координатах z_i, r_i, φ_i этой поры, используя (3), (7)

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial t} &= \frac{1}{r_i\alpha_{iz}\alpha_{ir}\alpha_{i\varphi}}\left[\frac{\partial}{\partial z_i}\left(\frac{\alpha_{ir}r\alpha_{i\varphi}}{\alpha_{iz}}\frac{\partial c_i}{\partial z_i}\right)+\right.\right. \\ &+\left.\frac{\partial}{\partial r_i}\left(\frac{\alpha_{iz}r\alpha_{i\varphi}}{\alpha_{ir}}\frac{\partial c_i}{\partial r_i}\right)+\frac{\partial}{\partial\varphi_i}\left(\frac{\alpha_{iz}\alpha_{ir}}{r_i\alpha_{i\varphi}}\frac{\partial c_i}{\partial\varphi_i}\right)\right]-q_{об}(c_i)- \\ &-\left.\frac{D}{\alpha_{ir}}\left(\frac{\partial c_i}{\partial r_i}\right)_{r=R}=q_{пов}(c_i),\quad \left.\frac{\partial c_i}{\partial r_i}\right|_{r=0}=0,\right. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

где c_i – концентрация диффундирующего компонента в i-й поре. Решение (12) нужно искать в классе функций

$$c_i = c(z_i, t). \quad (13)$$

Этим учитывается, что характерная глубина Q проникновения диффузии в пористый слой должна быть большой сравнительно со средним радиусом пор, так что в среднем основное изменение концентрации в поре происходит вдоль координаты z. Поэтому (13) представляет хорошее нулевое приближение, а поправки к нему порядка R^2/Q^2 можно учесть методом теории возмущений.

На обе части уравнения (12) подействуем оператором

$$\int_0^{R_i} r dr \int_0^{2\pi} d\varphi(\alpha_{iz}\alpha_{ir}\alpha_{i\varphi}),$$

т.е. умножим на $r\alpha_{iz}\alpha_{ir}\alpha_{i\varphi}$ и проинтегрируем (12) по сечению поры. Учтем граничное условие на ее поверхности $r_i = R_i$, совпадение значений каждого из коэффициентов β в точках $\varphi = 0$ и $\varphi = 2\pi$, используем (9) и (10) для величин dV_i/dx, ds_i/dx, $d\rho_i/dx$ и извилистости γ_i. В итоге (12) преобразуется в

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right)\left(\frac{dV_i}{dx}\right) &= \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\partial c_i}{\partial x}\left(\frac{dx}{d\rho_i}\right)\right]- \\ &-q_{пов}\left(\frac{ds_i}{dx}\right)-q_{об}\left(\frac{dV_i}{dx}\right), \\ c_i &= c(z_i, t). \end{aligned}\right. \quad (12a)$$

Таким образом, в системе собственных криволинейных координат поры z_i, r_i, φ_i оказалось возможным получить одномерное приближение, а соотношение (9) обеспечило переход к макроскопической координате x. При этом извилистость γ_i в (12) сократилась. В результате почленного интегрирования (12а) по нормальному сечению поры поверхностные источники $q_{пов}$ переместились из граничного условия (1) в правую часть (12а), а его коэффициенты выразились через дифференциальные характеристики поры

$$dV_i/dx, \quad ds_i/dx, \quad dx/d\rho_i.$$

В малом объеме τ последующего усреднения (12) благодаря выполнению условий сопряжения на концах пересекающихся пор мал разброс σ_i значений концентраций $c_i(x, t)$, так что они слабо зависят от индекса i, т.е.

$$c_i(x, t) = c(x, t) + \sigma_i(x, t), \quad \sigma_i \ll c,$$

где $c(x, t)$ – среднее значение концентрации. С учетом этого для гомогенного усреднения подействуем на обе части (12а) оператором суммирования (2) и используем определение (10) пористости g, удельной внутренней поверхности $s_{уд}$ и эффективной проводимости $\chi_{эф}$. В итоге для средней концентрации $c(x, t)$ имеем общее уравнение переноса (т.е. макроскопическое уравнение)

$$\left.\begin{aligned} g\frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x}\left[\chi_{эф}\frac{\partial c}{\partial x}\right]-s_{уд}q_{пов}(c)-gq_{об}(c), \\ \chi_{эф} &= \frac{g\chi}{\bar{\gamma}^2}. \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Граничные и начальные условия к общему уравнению (14) формулируются в общем виде. Пусть через первую границу слоя $x = 0$ в него втекает поток диффундирующей компоненты, а вторая, противоположная его поверхность $x = l$ граничит с раствором. Здесь можно считать известной концентрацию c диффундирующей компоненты. Действительно, при небольшом потоке диффузии она близка к значению ее концентрации в глубине

раствора (c_0). Поэтому первое граничное условие для (14) можно поставить на плоской граничной поверхности $x = l$ (рис. 1)

$$c(l, t) = c_0. \quad (15)$$

Второе граничное условие формулируется в плоскости $x = 0$. Пусть здесь в i-ю пограничную пору слоя втекает поток диффузии, плотность которого равна j, тогда

$$-\chi(\partial c_i/\partial x)_{x=0} = s^i j, \quad (16)$$

причем j – истинная плотность потока. Она определяется кинетикой процессов на граничной поверхности $x = 0$, считается заданной и одинаковой для всех граничных пор поверхности, s^i – проекция пограничной поры на плоскость $x = 0$. Усреднив это уравнение с помощью оператора (2), имеем второе граничное условие для (14) в виде

$$-\chi(\partial c/\partial x)_{x=0} = j g_s, \quad (17)$$

где g_s – граничное значение пористости $g(x)$:

$$g_s = s/\Delta\Sigma, \quad s = \sum_{i=1}^{\Delta N}(s^i). \quad (18)$$

Начальное условие для (14):

$$c(x, 0) = 0. \quad (19)$$

Соотношения (14), (15), (17), (19) представляют краевую задачу для средней концентрации $c(x, t)$ диффундирующего компонента, если только известны величины g и $s_{уд}$.

Уравнение для удельной внутренней поверхности $s_{уд}$ хаотической среды

В общем случае поверхностные источники $q_{пов}(c)$ в правой части (14) могут обусловить движение некоторых участков поверхности Σ, т.е. ее изменение. В результате этого изменяется объем порового пространства Ω. Примером служит рассмотренный в последующем случай солевой пассивации металлов, когда диффундирующие в Ω ионные компоненты образуют на стенках пор осадок труднорастворимой соли, которая в локальных местах недосыщения, напротив, растворяется. Вследствие этого могут автоматически изменяться (флуктуировать) удельная внутренняя поверхности $s_{уд}$ и пористость g. Это величины начинают зависеть от времени t, а также от x, т.е. в общем случае

$$s_{уд} = s_{уд}(x, t), \quad g = g(x, t).$$

Уравнение (14) эту зависимость допускает, и в этом смысле является обобщенным. Справедливы и предыдущие результаты.

Рассмотрим движение стенок некоторой i-й поры под влиянием поверхностных источников с плотностью $q_{пов}(c)$, используя при этом ее собственные криволинейные координаты $z_i r_i \varphi_i$. Исходное уравнение движения – $\lambda(\partial n/\partial t) = q_{пов}$, причем ∂n – дифференциал дуги по направлению внутренней нормали $\mathbf{n}$ к поверхности поры; $\lambda = \rho/M$, где ρ – плотность вещества осадка, а M – его молекулярная масса. Поскольку сама нормаль $\mathbf{n}$ направлена вдоль радиальной координатой линии r_i и $\partial n = \alpha_{ir} dr_i$, то уравнение движения стенки поры приводится к виду

$$-\lambda\frac{\partial R_i(\Sigma, t)}{\partial t} = q_{пов}, \quad R_i(\Sigma, 0) = R_0, \quad (20)$$

где $R_i(\Sigma, t)$ – радиус поры в соответствующей точке поверхности $\Sigma(t)$. Но движение стенки может изменить объем поры, и должна существовать связь между изменением объема и (20). Чтобы ее установить, проинтегрируем (20) почленно по циклической переменной φ_i с помощью оператора

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \alpha_{iz} r \alpha_{i\varphi} \quad (21)$$

и, используя (10), найдем производную $\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{\partial V_i}{\partial z_i}\right]$. Она содержит два слагаемых. Одно из них соответствует несущественному процессу объемной кристаллизации соли ионных компонент, диффундирующих в i-й поре, т.е. рождению кристалликов соли в объеме поры. Им можно пренебречь, ибо основной является гетерогенная кристаллизация на стенках пор.

Результирующее выражение для производной $\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{\partial V_i}{\partial z_i}\right]$ и проинтегрированное с помощью (21) уравнение (20) представляют два связанных соотношения

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{dV_i}{dz_i}\right) &= \frac{dR_i}{dt}\int_0^{2\pi} d\varphi (r\alpha_{i\varphi}\alpha_{ir}\alpha_{iz})_{r=Ri(t)}, \\ \int_0^{2\pi} d\varphi \left[r\alpha_{i\varphi}\alpha_{iz}\left(\lambda\frac{\partial R_i}{\partial t}\alpha_{iz} + q_{пов}\right)\right]_{r=R_i(t)} &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Перейдя в (22) с помощью (9) к макроскопической (т.е. гомогенной) координате x и используя выражение (10) для ds_i/dx, имеем производную

$$-\lambda\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{dV_i}{dx}\right) = \frac{ds_i}{dx}. \quad (23)$$

Действуя в заключение на обе части (23) оператором суммирования $\hat{\sum}$ и снова используя (10) для пористости $g(x, t)$, и удельной внутренней поверхности $s_{уд}(x, t)$, получаем искомое уравнение,

связывающее эти величины с поверхностными источниками $q_{пов}(c)$

$$-\lambda(\partial g(x,t)/\partial t) = s_{уд}(x,t)q_{пов}(c), \quad g(x,0) = 1, \quad \lambda = \rho/M. \tag{24}$$

Система соотношений (11), (14), (15), (17), (24) представляет основные результаты работы. В (14) для концентрации $c(x, t)$ диффундирующего компонента функция $s_{уд}(x, t)$ определена согласно (24), а вторая функция, именно пористость $g(x, t)$, найдена в [1]. Это замыкает изложенную теорию. Она применима и к задачам, связанным с гидродинамическим течением в пористой среде. В этом случае процесс переноса в пространстве Ω описывается уравнениями гидродинамики. С помощью разработанного выше метода их можно привести к форме, аналогичной (14), и на этой основе получить нужные результаты.

Другой областью применимости изложенной теории являются задачи, связанные с распространением переменного электромагнитного поля (электромагнитных сигналов) в пористой среде. К их числу относится разработка электромагнитного метода геологической разведки, ибо геологические среды в простейшем случае являются двухфазными пористыми системами, на межфазной границе которых должны выполняться условия сопряжения токов, напряженностей поля и учитываться наличие двойных электрических слоев. В этом случае в качестве уравнений переноса в пространстве Ω нужно рассматривать уравнения Максвелла. Распространяясь в Ω, зондирующий электромагнитный сигнал "впитывает" информацию о структурных и физических свойствах среды, которая затем воспринимается на выходном (приемном) устройстве используемой аппаратуры. Актуальны также задачи, связанные с проблемой подземной катодной защиты металлов. В этом случае нужно рассматривать электромагнитное поле в грунте, который также является пористой средой.

Разработанная теория применима и к актуальной проблеме межкристаллитной коррозии металлов и сплавов с динамично развивающейся системой межзерновых границ. Они представляют поровое пространство, рост которого приводит к растрескиванию металлоконструкций. Использование теории может быть продуктивным при анализе этих процессов с учетом сегрегации на границах зерен структуры металлов.

Отметим также, что традиционное представление о пористости ассоциируется с наличием пустот в твердом теле. Однако теория применима и к "непористым" в этом смысле средам, обладающим вместе с тем гетерогенной структурой с развитой системой случайных включений. Их примером служит металл с распределенными в нем кристалликами другого металла, т.е. эвтектика. Это среда со случайной внутренней геометрией, в которой также можно ввести стохастическую межфазную поверхность, ограничивающую систему случайных включений, и использовать понятие "пористости". В этом частном случае развитая теория может быть полезной, например, для анализа влияния температурного режима на структуру охлаждающегося сплава при его кристаллизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Popov Yu.A.* The theory of interaction of metals and alloys with a corrosive environment. Cambridge (England): Cambridge International Sci. Publ., 1998. 278 p.
2. *Тамм И.Е.* Основы теории электричества. М.: ГИТТЛ, 1954. 620 с.
3. *Лойцянский Л.Г.* Механика жидкостей и газов. М.: Наука, 1979. 904 с.
4. *Беккер Р.* Электронная теория. Л.: ОНТИ, 1936, 415 с.
5. *Кочин Н.Е.* Векторное исчисление и начала тензорного исчисления. М.: ИАН СССР, 1951. 426 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2273–2277

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.219.3

МОДЕЛЬ ДИФФУЗИИ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ С РЕАКЦИЯМИ НА СТЕНКАХ ПОР

© 2001 г. Ю. А. Попов, А. Стефен

Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступила в редакцию 14.03.2001 г.

Рассмотрен метод усреднения уравнений диффузии ионных компонентов раствора электролита в хаотической пористой среде (ее структура предполагается случайной, форма пор произвольной, их искривления по различным направлениям равновероятными). Учтены возможные реакции на стенках пор, включая кристаллизацию солевых осадков ионных компонентов, т.е. образование новой среды; при этом структурные параметры среды, ее пористость, удельная внутренняя межфазная поверхность, проводимость и др. могут зависеть от пространственных координат. Они определяются в результате усреднения по объему среды дифференциальных геометрических свойств пор, через которые функционально выражаются и коэффициенты усредненных уравнений. Соответственно их решения (вычисляемые как средние по объему среды) функционально зависят от структурных параметров. Отмечено, что изложенный метод усреднения можно обобщить на случай "непористых" в обычном понимании сред, обладающих гетерогенной структурой с развитой системой случайных включений; в них также можно ввести стохастическую межфазную поверхность, ограничивающую случайные включения, и использовать понятие "пористости".

Процессы переноса вещества, зарядов, тепла, электромагнитных сигналов в пористой двухфазной среде определяются краевыми задачами с граничными условиями на ее межфазной поверхности Σ. С помощью этих условий можно учесть возможные реакции на поверхности Σ, ограничивающей поровое пространство Ω среды. Из рассмотрения кинетики этих реакций и других поверхностных явлений, если только они сопутствуют объемным процессам в Ω, граничные условия как раз и формулируются. Соответственно поверхность Σ можно назвать реакционной.

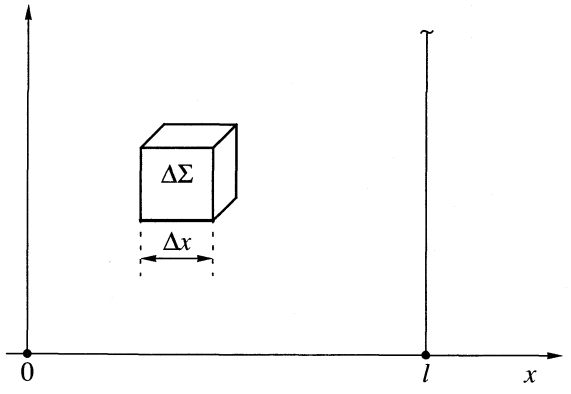
Однако решение указанных краевых задач обычными методами нереально вследствие хаотичности поверхности Σ, искривления которой по различным направлениям случайны и равновероятны. Поэтому в прикладных исследованиях реальную пористую среду моделируют системой элементов регулярной структуры (уложенными сферами, пересекающимися цилиндриками и др.). Моделированием достигается определение самого понятия поры и устанавливается связь между структурными интегральными характеристиками среды, ее пористостью g, удельной внутренней поверхностью $s_{уд}$, т.е. поверхностью реакций, средним радиусом пор $\bar{R}$

$$g = \frac{\Delta V_п}{\Delta V}, \quad s_{уд} = \frac{\Delta s}{\Delta V},$$

где $\Delta V_п$, Δs – суммарные объем и поверхность пор в элементе объема среды ΔV. Но при этом неизбежны произвольные допущения, утрата статистической информации и остается открытым вопрос об адекватности среды и модели. Ее критерием может служить лишь степень соответствия интегральных параметров модели и реально измеряемых. Но не все параметры измеримы, а результаты вычислений зависят от произвола в выборе внутренней геометрии среды и допущений о ее вероятностных свойствах.

С изложенным связаны попытки создания более общих подходов в теории пористых хаотических сред. Одной из них является [1], где развит статистический подход, позволяющий рассматривать уравнения переноса в Ω и решать другие задачи без традиционного моделирования пористой среды со случайной внутренней структурой. В [1] структурные и физические характеристики, которые в общем неоднородном случае могут зависеть от пространственных координат, определяются в результате усреднения по объему V среды локальных геометрических свойств пор, именно объема, боковой поверхности и сопротивления их элементов.

Дальнейшая цель [1] состоит в том, чтобы исходя из уравнений переноса в пространстве Ω (которые можно назвать "истинными" уравнениями для точных значений физических величин в Ω), вывести уравнения для средних, т.е. определяемых на опыте величин, примером которых служат средние потоки диффузии и др. Для этого уравнения процессов в Ω соотносятся к объему V, т.е. локализованные в Ω процессы распределяют-



Плоский пористый слой толщиной l; объем гомогенного усреднения $\tau = \Delta\Sigma\Delta x$; $\Delta\Sigma$ – площадь грани объема τ в форме параллелепипеда; в Δx содержатся центры δ-функций в (3).

ся ("размазываются") по объему V с эффективно измененной скоростью, так что их суммарная интенсивность сохраняется неизменной. Коэффициенты (эффективные) уравнений для средних выражаются через характеристики среды. Решения этих уравнений также функционально зависят от средних. На этой основе можно рассматривать различные задачи, связанные с пористыми структурами.

Подход [1] основан на использовании аппарата криволинейных ортогональных координат. Дано математическое определение поры, и в каждой i-й поре заданы ее собственные криволинейные координаты r_i, z_i, φ_i. Для этого рассмотрен плоский слой пористой двухфазной среды толщины l, через который в нормальном к его видимой поверхности направлении x происходит перенос некоторой физической величины Ψ (рисунок). Если межфазная поверхность Σ непроводящая, уравнения переноса и граничные условия на Σ не содержат объемных и поверхностных источников, то линии тока в каждой i-й поре расположатся вдоль ее стенок (т.е. они "стелятся" вдоль Σ и в этом смысле являются естественными для геометрии пор). Криволинейная координата z_i совмещена с осевой линией тока, а эквипотенциальные поверхности ρ_i ортогональны к z_i. На ρ_i-поверхностях расположена радиальная линия r_i, ортогональная к стенкам поры, и циклическая (замкнутая) φ_i-линия, ортогональная к r_i-линии. Эта система координат позволяет получить одномерное по криволинейной координате z_i уравнение переноса в отдельной криволинейной поре и выразить его коэффициенты через дифференциальные геометрические характеристики поры.

В рассмотренном процессе диффузии ионных компонентов электролита, заполняющего поровое пространство Ω среды, c представляет их концентрацию. Диффузия сопровождается реакциями на стенках пор, влияющими на конфигурацию межфазной поверхности Σ, вследствие чего Σ, а также g, $s_{уд}$ и др. могут зависеть от времени t. Конкретной исследуемой системой является металл M, анодно растворяющийся в агрессивном электролите через покрывающий его пористый защитный слой труднорастворимой соли. Слой изначально возникает вследствие кристаллизации соли $M_eA_n(ze = pn)$, где A^{p-} – анионы электролита, M^{z+} – катионы металла, которые непрерывно поступают в заполненные электролитом поры пространства Ω и от растворяющейся поверхности M с координатой $x = 0$ через слой переносятся в объем чистого электролита.

Пористый слой (ПС) частично экранирует металл. Ионы M^{z+} и A^{p-} образуют на некоторых участках Σ новые количества соли M_eA_n, влияя тем самым на форму Σ и связность пор (как следствие их закупорки или обратного процесса). В итоге как раз и возникает отмеченная выше зависимость поверхности Σ от t. Отметим особенности этой зависимости. Обозначим концентрацию ионов M^{z+}, A^{p-} соответственно $c_M(\mathbf{r}, t)$, $c_A(\mathbf{r}, t)$. Условием осаждения служит

$$c_M^e c_A^n > c_H,$$

где c_H – произведение растворимости соли.

Однако последнее условие невыполнимо сразу во всех порах во все моменты времени t, иначе поры заполнились бы твердой фазой и анодный процесс прекратился. Невыполнимо сразу во всех порах и при всех t и обратное соотношение $c_M^e c_A^n < c_H$, ибо иначе кристаллические стенки пор растворятся. Не может реализоваться и последняя возможность равенства $c_M^e c_A^n = c_H$ сразу во всех порах и при всех t.

Действительно, в стационарном режиме концентрация c_A в среднем постоянна (ибо затраты анионов не происходит), а концентрация ионов металла c_M в среднем имеет градиент вдоль оси ox, нормальной к плоскости металла. Поскольку произведение степеней концентраций c_A, c_M одновременно во всех порах во все моменты t не может быть равным, меньшим или большим произведения растворимости соли, то ясно, что для каждого t все поры разделены на два класса: в одних раствор пересыщен и соль кристаллизуется на стенках пор, а в других, напротив, из-за недосыщения стенки растворяются. В стационарном режиме эти процессы уравновешены, и поверхность Σ непрерывно флуктуирует.

Каждый элементарный объем слоя в произвольный момент t находится в одном из двух возможных состояний: он является либо жидкой порой, либо заполнен твердой фазой. Соотношением средних времен каждого состояния определяется

пористость среды $g(x)$. Таким образом, структура пористого слоя в рассмотренном случае не может быть статической. Эти представления подтверждены прямым экспериментом [2], именно скоростной киносъемкой поверхности при сильном увеличении. Она обнаружила явление, которое авторы [2] назвали "копошением" кристалликов.

Общие уравнения диффузии ионных компонент раствора в поровом пространстве Ω с учетом кристаллизации на поверхности Σ имеют вид

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_A \Delta c_A, \quad D_A \frac{\partial c_A}{\partial \nu}\bigg|_\Sigma = q_{пов}, \qquad (1)$$

$$\frac{\partial c_M}{\partial t} = D_M \Delta c_M, \quad D_M \frac{\partial c_M}{\partial \nu}\bigg|_\Sigma = A_0 q_{пов}, \qquad (2)$$

где константа A_0 определяется стехиометрией зародышеобразования, $\vec{\nu}(\Sigma)$ – нормаль к поверхности Σ, $c_A = [A^{p-}]$, $c_M = [M^{z+}]$; A^{p-} и M^{z+} – диффундирующие ионы раствора, которые при осаждении на Σ образуют соль M_eA_n, $ze = pn$. Плотность поверхностных источников в каждой поре (номер поры здесь пока не указывается, V – мольный объем, константа K соответствует опытным данным; ρ, M – плотность и молекулярная масса соли)

$$\left.\begin{aligned} q_{пов} &= K\left[c_M^e c_A^n - c_H \exp\left(\frac{B}{r(\Sigma)}\right)\right] + q_{зар}, \\ q_{зар} &= \lambda \sum_{(k)} [V_з^k(c_A c_M)\delta(r - \vec{r}^{\,k}(\Sigma))]_\Sigma \delta(t - t_k), \\ \lambda &= \frac{\rho}{M}, \quad B = \frac{2\sigma V}{RT}. \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Это выражение учитывает гетерогенное рождение зародышей на поверхности поры, Σ объемом $V_з^k(c_A, c_M)$; t_k, r_k – моменты рождения и координаты их центров; суммирование по k учитывает зародыши, возникающие в единицу времени в моменты t_k.

Разность первых двух слагаемых в (3), напротив, соответствует растворению стенок Σ с учетом радиуса их кривизны $r(\Sigma)$. Уравнения (1), (2) дополним условием движения поверхности Σ за счет ее флуктуаций, обусловленных наличием поверхностных источников $q_{пов}$

$$\lambda \frac{\partial \nu(\Sigma)}{\partial t} = q_{пов}(\Sigma). \qquad (4)$$

Система этих уравнений ввиду случайности Σ имеет стохастический смысл. Из нее методом гомогенного усреднения [1] можно получить уравнения для средних измеримых на опыте величин (потоков диффузии и др.) при источниках $q_{пов}$. Для этого выберем объем усреднения $\tau = \Delta\Sigma\Delta x$ в форме тонкого параллелепипеда (рисунок) толщиной Δx и поверхностью грани $\Delta\Sigma$. Он пронизан отрезками пор, число которых обозначим ΔN.

Гомогенное усреднение [1] производится с помощью оператора суммирования $\hat{\Sigma}$ по всем ΔN порам τ

$$\hat{\Sigma} = \frac{1}{\Delta\Sigma} \sum_{i=1}^{\Delta N}. \qquad (5)$$

Отсюда видно, что вначале (1)–(3) нужно отнести к отдельной i-й поре и записать их в ее собственных криволинейных координатах r_i, z_i, φ_i. Тогда каждое из них примет новую форму, аналогичную (12) работы [1]. Если затем, следуя [1], их почленно проинтегрировать по сечению поры, то поверхностные источники $q_{пов}$ из граничных условий в (1–3) переместятся в правую часть проинтегрированных уравнений.

Далее нужно учесть, что в собственных координатах i-й поры концентрации диффундирующих ионных компонентов зависят в основном от ее осевой криволинейной координаты z_i. Физически это определяется тем, что глубина Q проникновения процесса диффузии в пористую среду толщиной l (рисунок) велика сравнительно со средним радиальным размером $\bar{R}_{пов}$. Поэтому решение проинтегрированных по сечению поры уравнений (1), (2) нужно принять в форме $c = c(z_i, t)$, а зависящие от r_i, φ_i поправки к нему порядка $\bar{R}^2/Q^2$ можно вычислить с помощью теории возмущений.

Соответственно (1), (2) в каждой i-й поре становятся одномерными по криволинейной координате z_i. Далее их можно усреднить с помощью оператора суммирования (4) и перейти затем в них от z_i к макроскопической (т.е. не связанной с отдельными порами) координате x (рисунок), вдоль которой направлен средний поток диффузии в плоском слое. Этот переход реализуется использованием коэффициента извилистости $\gamma_i = dz_i(x)/dx$. В [1] показано, что в пористой хаотической среде с равновероятными по различным направлениям искривлениями пор его среднее значение равно $\gamma = \pi^2/4$.

После указанных преобразований исходных уравнений (1)–(3) с учетом изложенной в [1] процедуры усреднения получаем искомые уравнения для концентраций $c(x, t)$ ионных компонентов электролита (либо ионов металла M^{z+} с концентрацией $c = c_M$, либо анионов A^{p-} с концентрацией $c = c_A$), диффундирующих через плоский пористый слой толщиной l (рисунок):

$$\left.\begin{aligned} g\frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{Dg}{\gamma^2}\frac{\partial c}{\partial x}\right] - K\left[c_{\mathrm{M}}^{e}c_{\mathrm{A}}^{n} - c_{\mathrm{H}}\exp\left(\frac{B}{r}\right)\right]S_{\text{уд}} - \bar{q}_{\text{зар}}, \\ \bar{q}_{\text{зар}} &= \frac{1}{\Delta\Sigma}\sum_{i=i}^{\Delta N}\left\{\sum_{k=1}^{M_i} V^{i,k}(c_{\mathrm{A}}, c_{\mathrm{M}})\delta(z - z_i^k)\delta(t - t_i^k)\right\}, \\ c &= \{c_{\mathrm{M}}, c_{\mathrm{A}}\}, \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

черта сверху означает усреднение (5) соответствующей величины по множеству пор объема τ; x – макроскопическая координата пористой среды; M_i равно количеству зародышей, возникающих в i-й поре за время Δt в моменты t_i^k в точке z_i^k на поверхности поры; $V_{\text{з}}^{i,k}(c_{\mathrm{A}}, c_{\mathrm{M}})$ – объем соответствующего зародыша. При переходе от (1–3) к (6) учтено, что $\int d\Sigma\delta[\vec{r} - \vec{r}^{\,k}(\Sigma)] = 1$, $d\Sigma = R\beta_\varphi\beta_z d\varphi dz$, где $d\varphi$, β_z – коэффициенты Ламе [3] криволинейной системы координат r_i, z_i, φ_i. Отсюда

$$\delta[\vec{r} - \vec{r}_i^{\,k}(\Sigma)] = \frac{\delta(\varphi - \varphi_i^k)\delta(z - z_i^k)}{r_i\beta_{i\varphi}\beta_{iz}}.$$

В (6) содержатся моменты t_i^k рождения зародышей и координаты их центров z_i^k. Они являются случайными величинами, по которым (6) нужно дополнительно усреднить. Для этого используем оператор усреднения

$$\hat{L} = \frac{1}{\Delta x\Delta t}\int_x^{x+\Delta x} dx \int_t^{t+\Delta t} dt.$$

Он не изменяет не содержащие δ-функции члены проинтегрированных уравнений (1–3) в i-й поре, поскольку они уже усреднены по объему τ и на малом интервале Δt сохраняются. Для слагаемого $\bar{q}_{\text{з}}$ в (6) имеем (поскольку все точки z_i^k по своему смыслу попадают в Δx)

$$\left.\begin{aligned} \hat{L}\bar{q}_{\text{з}} &= \lambda V_{\text{з}} U, \quad V_{\text{з}} = \frac{4\pi}{3}r_0^3, \\ U &= \frac{\Delta N_{\text{з}}}{\Delta\Sigma\Delta x\Delta t}, \quad \Delta N_{\text{з}} = \sum_{i=1}^{\Delta N} M_i. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Величина $\Delta N_{\text{з}}$ равна полному числу зародышей, возникающих за время Δt в объеме $\tau = \Delta\Sigma\Delta x$ среды, средний объем которых $V_{\text{з}} = \frac{4\pi}{3}r_0^3$; величины U и r_0 представляют определенные в [4] плотность вероятности гетерогенного образования зародыша и его радиус. С учетом (7) уравнение (6) принимает вид

$$\left.\begin{aligned} g\frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{Dg}{\gamma^2}\frac{\partial c}{\partial x}\right] - \\ &- K\left[c_{\mathrm{M}}^{e}c_{\mathrm{A}}^{n} - c_{\mathrm{H}}\exp\left(\frac{B}{r}\right)\right]s_{\text{уд}} - \lambda U V_{\text{з}}, \\ c &= \{c_{\mathrm{M}}, c_{\mathrm{A}}\}. \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Граничные условия для концентрации c_{M} ионов M^{z+} формулируются на поверхностях плоского пористого слоя $x = 0$ и $x = l$, где $g = 1$ и $c_{\mathrm{M}} = c_0$. Поскольку поверхность $x = 0$ является источником ионов M^{z+}, то здесь нужно определить их поток. Его плотность в каждой граничной поре сечением s_i равна $i(\varphi)$, где φ – анодный потенциал. Эта плотность определяется кинетикой переходов ионов M^{z+} в пористый слой и является автономной задачей. Для каждой i-й поры выполняется условие

$$-zFD_{\mathrm{M}}\frac{\partial c_{\mathrm{M}i}}{\partial x}\bigg|_{x=0} \equiv s_i i(\varphi).$$

Усреднив это выражение с помощью (5), получаем граничное условие для концентрации c_{M}

$$\left.\begin{aligned} -zFD_{\mathrm{M}}\frac{\partial c_{\mathrm{M}}}{\partial x}\bigg|_{x=0} &= g_S i(\varphi), \quad g_S = \sum_{i=1}^{\Delta N} s_i/\Delta\Sigma, \\ c(l, x) &= c_0, \\ g|_{x=l} &= 1, \quad g|_{t=0} = 1. \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Аналогично получается и граничное условие для концентрации c_{A} анионов A^{p-}. В практически важном стационарном случае при отсутствии затраты анионов на поверхности $x = 0$ граничное условие для их концентрации имеет простой вид

$$\frac{\partial c_{\mathrm{A}}}{\partial x}\bigg|_{x=0} = 0.$$

Уравнение (8) определяет плотность макроскопических потоков в пористой хаотической среде как функцию ее физических и структурных параметров: эффективной проводимости $\chi_{\text{эф}}$, извилис-

тости γ, пористости g и удельной поверхности $s_{уд}$, а также процессов на межфазной поверхности Σ. Для замыкания (8) нужно определить функции g и $s_{уд}$, которые согласно предыдущему и [1] могут зависеть от координат и времени. Первая из них $g(x, t)$ найдена в [4], а вторая – функция $s_{уд}(x, t)$ – в [1] (находится аналогично). Исходным служит уравнение движения стенки поры с радиусом R_i

$$-\lambda[\partial R_i(\Sigma, t)/\partial t] = q_{пов}, \quad R_i(\Sigma, 0) = R_0,$$

где $q_{пов}$ определено согласно (3).

Движение стенки связывается, далее, с изменением объема поры. После суммирования всех соотношений по множеству пор (5) получаем искомое уравнение для функции $s_{уд}(x, t)$, связывающее ее с пористостью $g(x, t)$

$$-\lambda\frac{\partial g}{\partial t} = Ks_{уд}\left[c_M^e c_A^n - c_H \exp\left(\frac{B}{r(\Sigma)}\right)\right] + \lambda U V_з.$$

На основе статистического подхода устанавливается зависимость между структурными и физическими свойствами среды и кинетикой процессов переноса в ней, осложненных возможными реакциями на ее межфазной внутренней поверхности Σ, включая образование новой фазы. Поэтому разработанная теоретическая модель применима к различным задачам, в том числе и к рассмотрению конвективной диффузии в пористой среде. Скорость конвенции и другие величины в этом случае определяются гидродинамическими уравнениями непрерывности и Навье–Стокса. Их также можно записать в собственных криволинейных координатах поры z_i, r_i, φ_i и получить в нулевом приближении одномерную по координате z_i задачу. С ее помощью определяются нужные средние величины с учетом различных факторов. Допустимы и другие обобщения этого подхода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Попов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2001. № 12. С. 2273.
2. *Froment M., Keddam M.* // Comp. Rend. Acad. Sci. 1961. V. 253. P. 2539.
3. *Кочин Н.Е.* Векторное исчисление и начала тензорного исчисления. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 426 с.
4. *Попов Ю.А.* Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой. М.: Наука, 1995. 200 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2278–2282

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.64:532.72

ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ЛАТЕНТНЫХ ТРЕКОВ В ПОЛИМЕРАХ

© 2001 г. А. И. Виленский*, Р. В. Гайнутдинов*, О. Г. Ларионов, Б. В. Мчедлишвили***

Российская академия наук

**Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Москва*

***Институт физической химии, Москва*

Поступила в редакцию 04.04.2001 г.

Методами ИК-спектроскопии и высокоэффективной обращенно-фазовой жидкостной хроматографии исследованы продукты радиолиза латентных треков, образованных в полиэтилентерефталате облучением его ускоренными многозарядными ионами Xe. Обнаружено, что под воздействием ультрафиолетового облучения происходит распад в зоне трека продуктов радиолиза с образованием терефталевой кислоты. С помощью атомно-силовой микроскопии установлено, что ультрафиолетовое облучение также разрушает и сшитую область трека в полимере. Показано, что разрушение сшитой области трека является главным итогом процесса ультрафиолетовой сенсибилизации и основной причиной ускорения травления треков.

Известно, что ультрафиолетовое (УФ) облучение с длиной волны ≈300 нм в присутствии кислорода ускоряет щелочное травление треков многозарядных ионов в поликарбонате и полиэтилентерефталате (ПЭТФ) без заметного изменения скорости травления исходного полимера [1–3]. Причем ускорение травления образовавшихся на месте треков пор происходит в интервале диаметров от 7 до 50 нм [4]. Предполагается, что причиной ускорения травления является фотоокисление продуктов радиолиза области треков [5, 6]; кроме того, есть основания полагать, что окисление идет через образование промежуточного комплекса между молекулярным кислородом, растворенным в полимере, и ароматическими фрагментами макромолекул [7, 8]. Это окисление приводит, в конечном итоге, к образованию в области треков продуктов с карбоксильными группами, которые и ускоряют травление треков.

Ранее [4] нами было сделано предположение, что ускорение травления треков после УФ-сенсибилизации прежде всего связано с изменением структуры гелеобразного слоя, который образуется в области треков в начальный момент их травления. Тем не менее, механизм воздействия УФ-облучения на процесс травления латентных треков (ЛТ) в полимерах в полной мере не выяснен. В настоящей работе исследуется воздействие УФ-облучения на ЛТ тяжелых ионов в полимере (на примере ПЭТФ) и выявляются причины, ускоряющие их травление.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовали двуосно-ориентированную пленку ПЭТФ толщиной 10 мкм. Облучение образцов ионами Xe с энергией 1 МэВ/а.е.м. и плотностью облучения $2 \times \times 10^9$ ион/см^2 осуществлялось на циклотроне U-400 в лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна). Линейная потеря энергии ионов Xe на входе в полимер составляла ~10 кэВ/нм. Источником УФ-излучения служила лампа ЛЭ30-1 (максимум излучения 310–320 нм, время облучения – 1 ч). ИК-спектры образцов записывали на спектрофотометре "Specord M-80".

Продукты радиолиза из треков экстрагировали водой при 20°C или раствором KOH (0.25 моль/л) при 75°C. Анализ этих продуктов проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографах "Милихром-4" и "Милихром А-02" с колонками, заполненными модифицированными адсорбентами Диабонд и Eurospher C 18-5. Элюирование вели водными растворами ацетонитрила (градиент от 0 до 100% ацетонитрила).

Сшитые области трека исследовали по предложенному нами [9, 10] методу "бугорков", которые образуются в результате локального набухания ЛТ в растворе щелочи и предшествуют стадии образования сквозных пор. В настоящей работе набухание ЛТ проводили в водном растворе KOH (0.25 моль/л) при температуре 75°C в течение 5–40 мин. Все образцы после операций набухания и травления промывали водой, высушивали на воздухе в течение 10–15 мин, а затем изучали их поверхность методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Изображения поверхности исследуемых образцов были получены при ~20°C на воздухе с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47-

SPM-MDT (Россия) в резонансном режиме (сила воздействия – 10^{-8} Н) так, как описано в [9, 10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК-спектроскопия и хроматография. На ИК-спектрах образцов ПЭТФ после их УФ-облучения нами было обнаружено изменение формы полосы в области 1690–1760 $см^{-1}$. На спектре сравнения сенсибилизированного и контрольного образца (с треками, но без УФ-облучения) обнаружено уменьшение оптической плотности полосы 1720 $см^{-1}$ (валентные колебания эфирных групп ПЭТФ) и появление новых полос 1690, 1700, 1715, 1728, 1740 $см^{-1}$. Эти полосы можно отнести к карбоксильным и карбонильным группам продуктов радиолиза в области треков.

Методом ВЭЖХ было установлено, что продукты радиолиза экстрагируются из треков ПЭТФ водой. УФ-сенсибилизация треков изменяет состав этих продуктов: из табл. 1 видно, что после УФ-сенсибилизации содержание одного из продуктов радиолиза – терефталевой кислоты (ТФК) в экстракте повышается примерно на порядок по сравнению с контрольным образцом, а других продуктов радиолиза – уменьшается. УФ-облучение изменяет также и последовательность перехода продуктов радиолиза из треков в воду.

Из пленки ПЭТФ, облученной ионами Xe, но не сенсибилизированной УФ-светом, в воду диффундируют продукты радиолиза и лишь затем ТФК. А после УФ-сенсибилизации облученной пленки в воду в первую очередь переходит ТФК и только затем другие продукты радиолиза, которые по времени удерживания отличаются от продуктов радиолиза в ЛТ для ПЭТФ без УФ-облучения. Кинетика накопления продуктов радиолиза и ТФК в воде приведены на рис. 1 (хроматограф "Милихром-4", колонка 0.4 × 10 см с Диабонд С-18, элюент – вода), откуда следует, что после УФ-облучения из ЛТ в воду по сравнению с контрольным образцом диффундирует значительно большее количество продуктов, которые постепенно гидролизуются с образованием той же ТФК (рис. 1, кривые *1*, *2*).

Таблица 1. Характеристика продуктов радиолиза, экстрагированных водой из пленок ПЭТФ (суммарная площадь пленок 0.15 $м^2$, время экстракции 24 ч, температура воды 20°)

ПЭТФ	*c*	*c'*
I	0.89	0
II	0.35	1.54
III	4.1	0.24

Обозначения: образец ПЭТФ: исходный (I), облученный ионами Xe с плотностью 5×10^9 (II), 5×10^9 $см^{-2}$ и УФ- светом (III); *c* – содержание ТФК, мг/л; *c'* – содержание других продуктов, мг/л.

Таким образом, накопление ТФК в растворе при травлении ПЭТФ, облученного тяжелыми многозарядными ионами и сенсибилизированного УФ-облучением, происходит по двум меха-

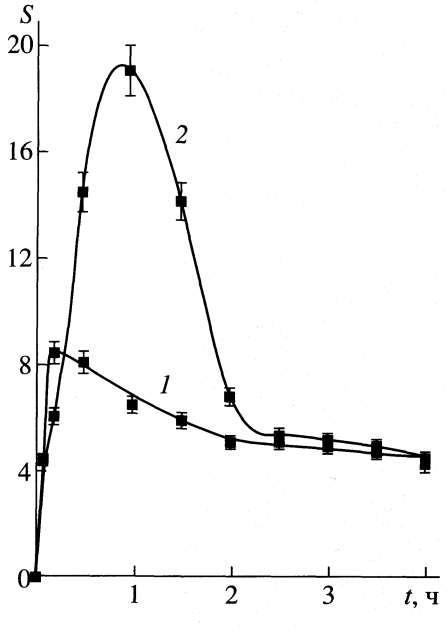


Рис. 1. Кинетические кривые накопления продуктов радиолиза из ПЭТФ в воде. ПЭТФ облучен ионами Xe с плотностью 2×10^9 (*1*), 2×10^9 $см^{-2}$ и сенсибилизирован УФ-облучением (*2*); *S* – относительная площадь пиков.

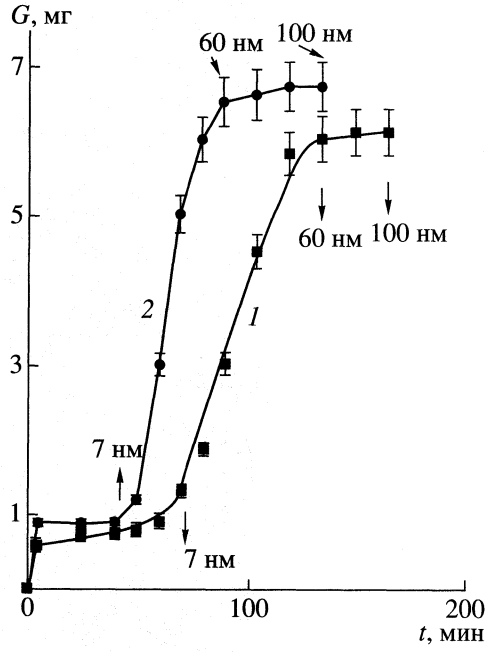


Рис. 2. Кинетика накопления продуктов радиолиза из ЛТ в растворе KOH (0.25 моль/л) при 75°C. Обозначения см. рис. 1. Стрелками обозначено время травления, цифры у стрелок – диаметр пор.

Таблица 2. Влияние УФ-облучения на размеры треков (D_1, D_2 и D_3) в пленках ПЭТФ, облученных ионами Xe с плотностью 1.7×10^9 (I), 1.7×10^9 $см^{-2}$ и сенсибилизированных УФ-облучением (II)

Обработка ПЭТФ	D_1	D_2	D_3
I	7.5 ± 1.5	17.5 ± 3	13 ± 3
II	6.8 ± 1.5	18.2 ± 3	15 ± 3

Примечание. Размер трека D_2 после 5 ч выдержки в воде при 20°C, D_3 – после 5 мин выдержки в растворе KOH (0.25 моль/л) при 20°C.

низмам: по традиционному механизму щелочного гидролиза кромолекул ПЭТФ [11] и в результате разрушения продуктов радиолиза в области ЛТ.

Травление треков. На рис. 2 представлены кинетические кривые накопления продуктов радиолиза (кроме ТФК) в результате травления контрольного образца (кривая *1*) и сенсибилизированного УФ облучением (кривая *2*). Видно, что обе кривые имеют сходный характер, а весь процесс травления можно разбить на три стадии.

На первой стадии треки травятся насквозь, и продукты радиолиза в течение нескольких минут переходят в травящий раствор (с УФ-облучением этот процесс идет несколько быстрее). Далее накопления продуктов радиолиза не происходит (площадка в диапазоне до 50–60 нм на кривых *1*, *2* рис. 2). Мы это связываем с тем, что в результате локального набухания поры закрываются, а на их месте возникают бугорки диаметром 50 нм; по мере травления размеры (диаметры) бугорков увеличиваются до 120–150 нм [9, 10]. Затем бугорки уменьшаются и исчезают, а на их месте возникают сквозные поры с диаметром примерно 7 нм (с УФ-облучением сквозные поры возникают примерно на 10 мин раньше).

На второй стадии травления треков происходит быстрое накопление продуктов радиолиза. На этой стадии размер пор возрастает от 7 до 60 нм. В результате УФ-облучения скорость травления этой области возрастает в 1.5–2 раза.

На третьей стадии травления треков накопления продуктов радиолиза не происходит. Практически идет лишь процесс растравливания стенок уже образовавшихся сквозных пор, связанный, в основном, с традиционными механизами щелочного гидролиза ПЭТФ [11]. На этой стадии размеры пор увеличиваются от 60 до 100 нм. В этой области заметного воздействия УФ-облучения на скорость травления не обнаружено.

Таким образом, УФ-облучение заметно сокращает время набухания треков до образования на

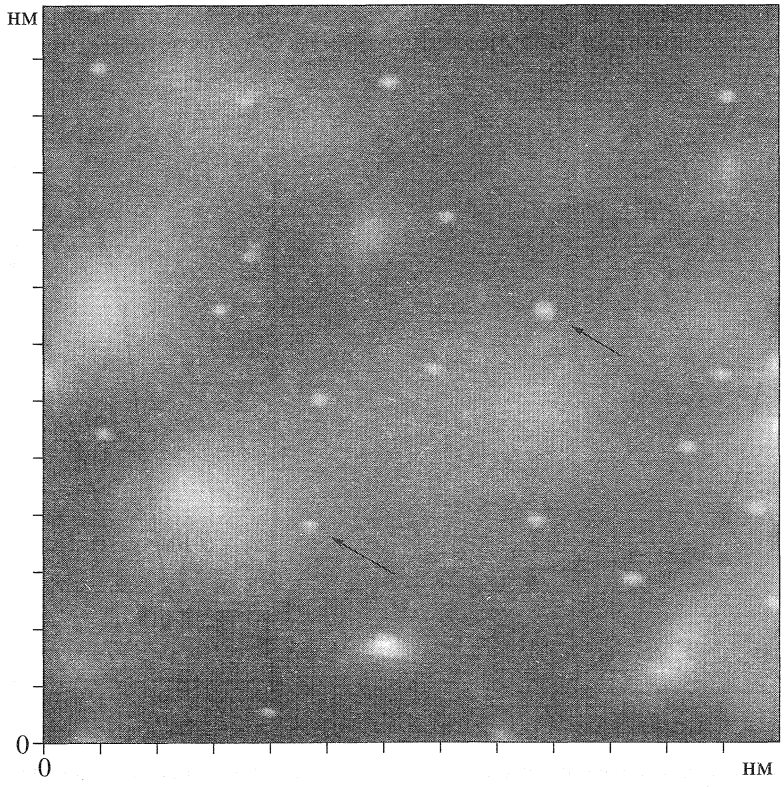


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности ПЭТФ, облученного ионами Xe и протравленного 15 мин при 75°C. Цена деления по осям *X*, *Y* – 500 нм. Стрелками указано положение отдельных бугорков.

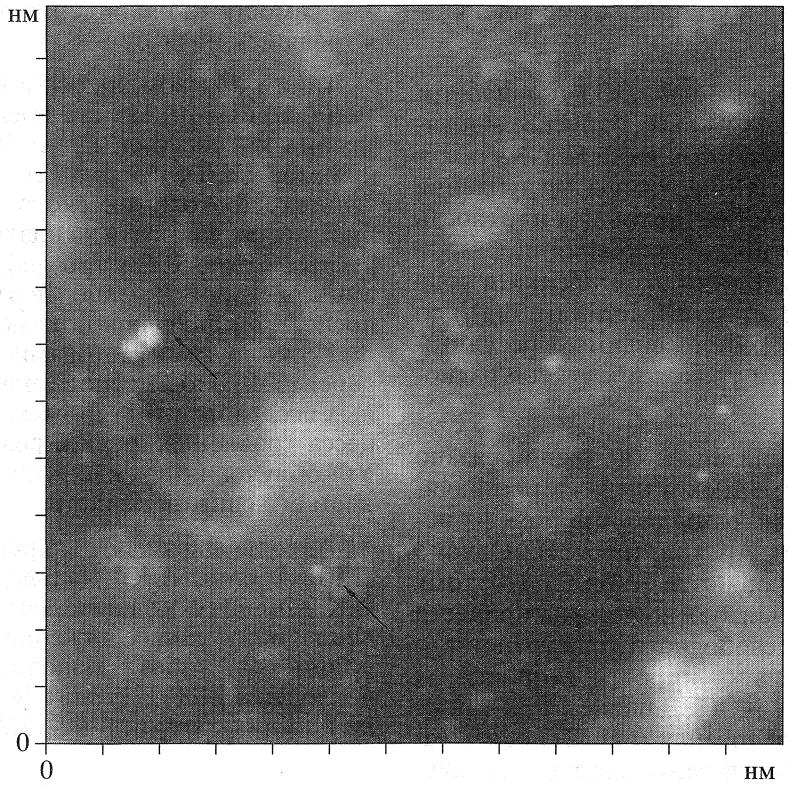


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности ПЭТФ, облученного ионами Xe, сенсибилизированного УФ-облучением и протравленного 15 мин при 75°C. Обозначения см. рис. 3.

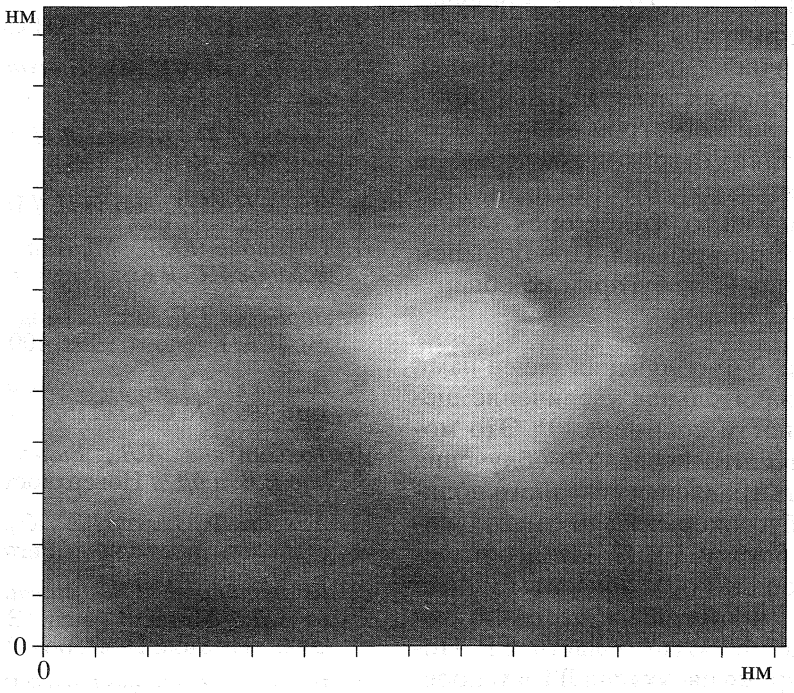


Рис. 5. АСМ-изображение набухшей области ЛТ (бугорка) в один из моментов ее разрушения. Пленка ПЭТФ, облученная ионами Xe, сенсибилизированная УФ-облучением и протравленная 15 мин при 75°C. Цена деления по осям X, Y – 20 нм.

их месте сквозных пор и ускоряет их травление в области от 7 до 60 нм.

Исследование поверхности ПЭТФ методом АСМ. Ранее методом АСМ нами была исследована [12, 13] топография поверхности ПЭТФ, облученной ионами Xe. Обнаружены углубления ~7 нм – входные отверстия треков. Их плотность соответствовала плотности облучения полимера ионами Xe; после выдержки этой пленки в воде размер входных отверстий возрастал от 7 (D_1) до ~17 нм (D_2). Это происходило, видимо, в результате удаления из области треков продуктов радиолиза.

После УФ-сенсибилизации, как было сказано выше, в водную фазу из треков выделяется значительно больше продуктов радиолиза, чем из несенсибилизированных треков (рис. 1). Однако значения D_1 и D_2 сохраняются (табл. 2). Поэтому УФ-сенсибилизация неизбежно должна привести к увеличению доли свободного пространства в треках и, следовательно, к росту скорости их травления в растворе KOH. Данные [4], а также вышеописанные исследования (рис. 2) показывают, что наибольшее увеличение скорости травления происходит в области размеров пор от 7 до 60 нм. Именно эта область, в основном, и относится к зоне сшивки трека (17–60 нм) [12, 13].

Эта зона, обнаруженная нами ранее методом АСМ по характерным бугоркам [9, 10], более детально представлена на рис. 3. После УФ-облучения поверхность полимерной пленки, как видно при небольшом увеличении, неоднородна (рис. 4). При большем увеличении видны отдельные области набухания – бугорки диаметром ~50 нм. Изображение одного из таких бугорков приведено на рис. 5. На поверхности такого бугорка видна кайма, которая указывает на то, что бугорок зафиксирован в момент его разрушения. При большем времени УФ-облучения (2 ч) бугорки не обнаруживаются методом АСМ вовсе.

Кроме того, после УФ-облучения ранее нами было обнаружено значительное увеличение шероховатости поверхности полимера [9]. Это может указывать на то, что после УФ-облучения возрастает и скорость травления исходного полимера. Образование бугорков связано с набуханием сшитой области трека [9, 10]. Поэтому обнаруженные здесь с помощью АСМ эффекты можно объяснить тем, что УФ-облучение частично или полностью разрушает сшитую область ЛТ. Поэтому сокращается время набухания ЛТ и ускоряется травление пор. Это подтверждается данными [4] и рассмотренными выше кинетическими зависимостями накопления продуктов радиолиза в травящем растворе.

Таким образом, на основании полученных результатов [1–10] можно представить следующий механизм сенсибилизации ЛТ в полимерах (на примере ПЭТФ): продукты радиолиза ЛТ в результате фотохимического воздействия УФ-облучения разлагаются на низкомолекулярные продукты, которые быстро диффундируют в травящий раствор. Именно поэтому травление ЛТ после УФ-облучения полимера начинается раньше. Это другими методами было обнаружено и ранее [5–8]. Но на основе анализа вышеприведенных исследований стало ясно, что ускорение процесса травления трека в результате воздействия УФ-облучения прежде всего связано с разрушением его сшитой области.

Авторы выражают искреннюю благодарность П.Ю. Апелю, А.Ю. Дидыку, С.Н. Дмитриеву и В.К. Милинчуку за интерес к работе и предоставление облученных тяжелыми ионами образцов полимеров. Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (грант № 918) и Минпромнауки России (контракт 402-12.2(00)-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Benton E.V., Henke R.P.* // Nucl. Instrum. Methods. 1969. V. 70. P. 183.
2. *Henke R.P., Benton E.V., Heckman H.H.* // Rad. Effects. 1970. V. 3. P. 43.
3. *Флеров Г.Н.* // Вестн. АН СССР. 1984. № 4. С. 35.
4. *Виленский А.И., Толстихина А.Л.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 6. С. 1111.
5. *Апель П.Ю., Кравец Л.И.* // Химия высоких энергий. 1991. № 25. С. 138.
6. *Апель П.Ю., Кравец Л.И.* // Там же. 1992. № 26. С. 295.
7. *Соколова Ю.Д., Мачула А.А., Милинчук В.К., Жданов Г.С.* // Коллоидн. журн. 1997. № 59. С. 395.
8. *Ларичева Т.Е.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1999. 100 с.
9. *Виленский А.И., Толстихина А.Л.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 6. С. 1115.
10. *Толстихина А.Л., Виленский А.И., Гайнутдинов Р.В. и др.* // Поверхность. 2000. № 12. С. 16.
11. *Алкснис Ф., Заиков Г.Е., Карливан В.П.* Химическая стойкость полиэфиров. Рига: Зинатне, 1987. С. 222.
12. *Гайнутдинов Р.В., Виленский А.И., Толстихина А.Л.* // Матер. Совещ. "Зондовая Микроскопия-2000". Нижний Новгород, 2000. С. 187.
13. *Vilensky A.I., Gainutdinov R.V., Tolstikhina A.L. et al.* // Abstr. 20th Intern. Conf. on Nuclear Tracks in Solids. Slovenia, 2000. P. 16.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2283–2287

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 532.72+678.762.2

ДИФФУЗИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ЧЕРЕЗ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНУЮ ПОЛИМЕРНУЮ МЕМБРАНУ

© 2001 г. Р. Г. Макитра*, Е. А. Загладько**, Г. Г. Мидяна*, Л. В. Процайло*

* Национальная академия наук Украины, Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского, Львов

** Львовская коммерческая академия

Поступила в редакцию 04.05.2001 г.

Показано, что зависимости коэффициентов диффузии и проницаемости органических жидкостей через бутадиен-стирольную мембрану, а также энергий активации этих процессов от свойств жидкостей могут быть количественно охарактеризованы многопараметровыми линейными уравнениями, которые учитывают различные сольватационные и структурные факторы.

Вопросам взаимодействия полимеров с органическими жидкостями, в том числе зависимостям их набухания, а также диффузии и проницаемости через полимерные пленки (мембраны) посвящены многочисленные исследования [1]. Однако до сих пор не установлена надежная количественная связь между характеристиками этих процессов и физико-химическими свойствами жидкой фазы. Попытки связать степень набухания образцов каучука в органических растворителях с их параметром растворимости Гильдебрандта δ^2 реализуются лишь при условии введения нескольких эмпирических поправок и исключения из рассмотрения данных для ряда растворителей [2], которые значительно отклоняются от предлагаемых обобщений. По-видимому, причиной этого можно считать чересчур упрощенный взгляд на процесс взаимодействия полимера с жидкой фазой, когда полагают, что характеристики процесса зависят лишь от одного какого-то фактора. В то же время при взаимодействии растворенного вещества или полимера с растворителем могут реализоваться разные сольватационные взаимодействия, в том числе специфическая и неспецифическая сольватация молекулярной структуры полимера, а также могут влиять структурные факторы самого растворителя [3, 4]. В работах [5, 6] нами показано, что зависимость степени набухания полимеров от свойств жидкостей может быть количественно описана на основе принципа линейности свободных энергий (ЛСЭ) посредством линейных многопараметровых уравнений, причем влияние некоторых сольватационных факторов (т.е. значимость коэффициентов при соответствующих членах) зависит от природы полимера. Следовательно, было бы целесообразным применить тот же подход при рассмотрении процессов диффузии в полимерных пленках.

В табл. 1 по данным [1] приведены экспериментальные значения коэффициентов диффузии D для 27 органических растворителей в тонкую пленку из вулканизированного бутадиен-стирольного полимера при 25°C, а также мольные объемы этих растворителей. Так как процесс сорбции растворителя полимером подчиняется закону Фика, то значения $\lg D$ были вычислены по касательной линейной части кривых сорбции [1]. Указанные величины уменьшаются симбатно росту молекулярной массы или мольного объема проникающей жидкости, однако удовлетворительная линейная зависимость наблюдается лишь в ряду *н*-алканов, а попытка распространить эту зависимость на растворители других групп приводит к полнейшему разбросу точек в координатах $\lg D - V_м$ (рис. 1). От линейной зависимости отклоняются даже данные для изооктана и циклогексана.

Мы попытались обобщить эти данные с помощью шестипараметровой линейной зависимости:

$$\lg D = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\varepsilon) + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_м, \quad (1)$$

где $f(n^2) = (n^2 - 1)/(n^2 + 1)$ – способность к поляризации и $f(\varepsilon) = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ – полярность растворителя, ответственные за неспецифическую сольватацию, n и ε – показатель преломления и диэлектрическая проницаемость, B – основность по Пальму [7] и $E_т$ – электрофильность по Райхардту [3, 4], ответственные за специфическую сольватацию, δ^2 – плотность энергии когезии или когезионное давление растворителя. Так как способность молекул растворителя проникать в структуру полимера будет уменьшаться с ростом их размеров, то по сравнению с работами [5, 6] мы дополнительно ввели параметр мольного объема $V_м$, оказавшийся также значимым при обобщении данных по набуханию каучука в органических растворителях [8]); a_1–a_6 – коэффициенты уравнения регрессии. Параметры жидкостей

Таблица 1. Экспериментальные (согласно [1]) и рассчитанные по уравнению (3) значения коэффициентов диффузии (D, $см^2/с$) органических растворителей через мембрану из стирол-бутадиенового полимера

№	Растворитель	D [1]	$-\lg D^э$	$-\lg D^р$	$V_м$
1	*н*-Гексан	6.89	6.1618	6.2215	131.6
2	*н*-Гептан	5.29	6.2765	6.3249	147.5
3	*н*-Октан	4.04	6.3936	6.4329	163.5
4	*н*-Нонан	2.61	6.5834	6.5383	178.7
5	*н*-Декан	2.04	6.6904	6.6539	195.9
6	*н*-Додекан	1.29	6.8894	6.8631	227.5
7	*н*-Тетрадекан	0.92	7.0362	7.0789	260.1
8	*н*-Гексадекан	0.50	7.3010	7.3117	292.9
9	Циклогексанон	2.01	6.6968	6.4768	104.0
10	Изооктан	4.00	6.3979	6.0666	166.3
11	Циклогексан	2.04	6.6904	6.4474	108.1
12	Метилацетат	6.33	6.1986	6.0705	79.3
13	Этилацетат	5.91	6.2284	6.2423	97.9
14	Пропилацетат	4.58	6.3391	6.4415	115.2
15	Бутилацетат	3.68	6.4401	6.6630	131.7
16	Изоамилацетат	2.21	6.6558	6.6630	147.9
17	Бензол	12.46	5.9045	5.9706	89.4
18	Толуол	16.28	5.7883	6.1289	106.9
19	Ксилол	5.57	6.2541	6.2974	124.0
20	Мезитилен	5.05	6.2967	6.4302	138.9
21	Анизол	6.92	6.1599	6.3174	108.8
22	Фторбензол	13.56	5.8677	6.8879	94.0
23	Хлорбензол	14.33	5.8438	6.9245	101.8
24	Бромбензол	8.30	6.0809	5.9519	105.0
25	Тетралин*	3.00	6.5229	6.1779	136.8
26	Нитробензол*	2.18	6.6615	5.8939	102.3
27	Анилин*	0.98	7.0088	6.5152	91.2

* Растворители, исключенные из расчетов по уравнению (3).

взяты из обзора [9]; расчеты проводились соответственно с рекомендациями группы по корреляционному анализу в химии при ИЮПАК [10].

Корреляционный анализ влияния всех шести параметров для 26 растворителей показал неудовлетворительно низкое значение множественного коэффициента корреляции $R = 0.866$. Однако исключение из рассмотрения (в соответствии с методикой [10]) наиболее несоответствующих данных всего для трех растворителей (нитробензола, анилина и тетралина) позволяет получить приемлемую корреляционную связь. Уравнение регрессии, описывающее зависимость $\lg D$ от всех шести параметров для 24 растворителей, имеет вид

$$\lg D = -9.30 + (3.42 \pm 1.62) f(n^2) + (2.84 \pm 1.28) f(\varepsilon) - (2.67 \pm 0.63) \times 10^{-3} B - (0.13 \pm 0.04) E_T + (1.80 \pm 1.27) \times 10^{-3} \delta^2 - (6.33 \pm 0.60) \times 10^{-3} V_м, \quad (2)$$

с $R = 0.956$, среднеквадратичной ошибкой $s = \pm 0.112$ и коэффициентами парной корреляции $\lg D$ с отдельными параметрами $r_1 = 0.400$, $r_2 = 0.308$, $r_3 = 0.125$, $r_4 = 0.393$, $r_5 = 0.490$, $r_6 = 0.858$.

Значительные стандартные отклонения коэффициентов при параметрах $f(n^2)$, $f(\varepsilon)$ и δ^2, согласно критерию Стьюдента, указывают на их малозначимость, поэтому эти параметры можно исключить из уравнения (2). Поэтапное исключение отдельных параметров по методике [10] показало, что при исключении членов $f(n^2)$, $f(\varepsilon)$ и δ^2 значе-

ние R уменьшается мало. Это свидетельствует о незначительном влиянии факторов неспецифической сольватации и плотности когезии на процесс диффузии. Основное влияние на величину $\lg D$ имеет, в согласии с предположениями авторов [1], мольный объем жидкостей $V_м$, однако удовлетворительной корреляционной связи между этими величинами, как мы видим, не наблюдается: для всех 27 растворителей $r_6 = 0.708$ и для 24 рассматриваемых $r_6 = 0.858$.

Окончательное уравнение, которое учитывает параметры, значимо влияющие на процесс диффузии жидкостей в полимерную пленку, имеет вид

$$\lg D = -6.31 + (2.85 \pm 0.72) \times 10^{-3} B - \\ - (0.03 \pm 0.02) E_T + (6.72 \pm 0.69) \times 10^{-3} V_м, \quad (3)$$

$R = 0.931$ и $s = \pm 0.139$. Адекватность описания экспериментальных данных уравнением (3), как и значимость коэффициента множественной корреляции R, подтверждаются, согласно [9], по критерию Фишера при степени надежности $\alpha > 0.95$:

$$F_{ад} = 19.76 > 2.08 = F_т\,(0.95; 23; 20)$$

и $$F_{зн} = 43.7 > 8.66 = F_т\,(0.95; 20; 3).$$

Таким образом, увеличение размеров молекулы жидкости, а также ее способности к нуклеофильной сольватации препятствуют диффузии, и наоборот – электрофильная сольватация ей способствует. Это становится понятным, если учитывать наличие в структуре полимера фенильных циклических звеньев с избыточным содержанием π-электронов. В то же время способность растворителей к неспецифической сольватации реально не влияет на величину D.

В табл. 1 приведены, кроме значений D из [1], экспериментальные и вычисленные по уравнению (3) значения $\lg D$. Как видно, кроме исключенных из рассмотрения трех растворителей, вычисленные значения $\lg D$ находятся в области $s = \pm 0.139$ или только незначительно выходят за границы этого коридора (рис. 2). Немного худшим, но тоже адекватным, будет обобщение с помощью двухпараметрового уравнения

$$\lg D = -5.22 + (1.87 \pm 0.44) \times 10^{-3} B - \\ - (7.29 \pm 0.64) \times 10^{-3} V_м, \\ R = 0.923 \text{ и } s = \pm 0.147; \quad (4)$$

$$F_{зн} = 60.2 > 19.45 = F_т(0.95; 21; 2),$$

$$F_{ад} = 17.6 > 2.05 = F_т(0.95; 23; 21).$$

Значения $\lg D$, полученные при 44 и 60°C, также удовлетворительно описываются подобными уравнениями ЛСЭ. Отметим, что расчет, проведенный с заменой параметра $V_м$ на δ^2, показал меньшую эффективность соответствующих уравнений: значение R пятипараметрового уравнения для 24 растворителей равно всего 0.711 (0.876 для уравнения без δ^2) и для достижения $R > 0.95$ необходимо исключение 10 растворителей.

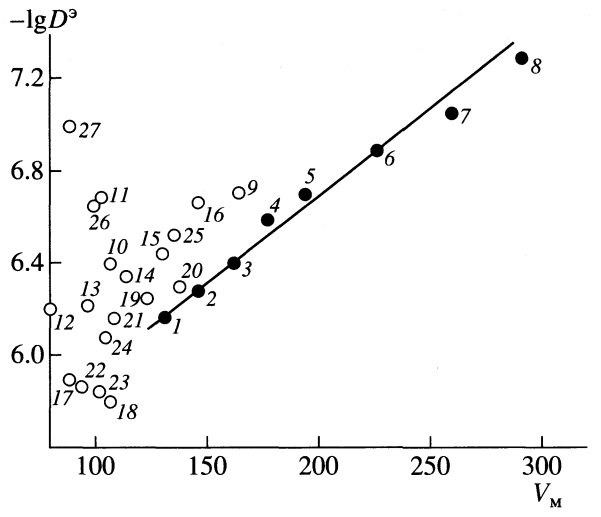


Рис. 1. Соотношение между коэффициентами диффузии растворителей в полимер $\lg D$ (согласно [1]) и их мольным объемом $V_м$. Номера точек соответствуют табл. 1; *1–8* – данные для *н*-алканов.

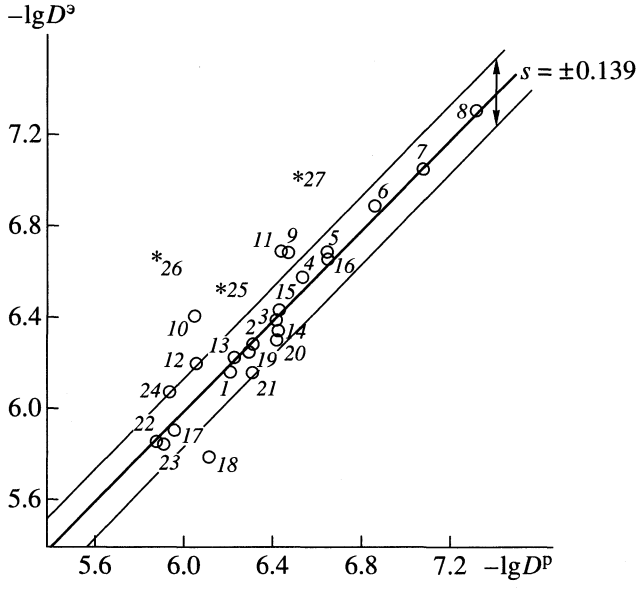


Рис. 2. Соотношение между экспериментальными и рассчитанными по уравнению (3) значениями $\lg D$. Звездочками отмечены данные для растворителей, исключенных из расчета.

Приведенные в [1] коэффициенты проницаемости растворителей в полимер $P = DS$, где S –

Таблица 2. Коэффициенты проницаемости P ($см^2/с$) и энергии активации процессов диффузии E_D и проницаемости E_P жидкостей через мембрану по данным [1]

Растворитель	$P \times 10^7$	E_D	E_P
1	3.27	12.64	12.71
2	2.57	16.93	16.84
3	2.07	17.46	18.32
4	1.37	19.76	20.79
5	1.04	19.73	21.12
6	0.60	24.43	27.96
7	0.41	25.47	28.58
8	0.20	30.57	25.04
9	0.68	21.25	22.64*
10	4.46	17.61	16.46
11	2.75	15.72*	16.16
12	1.54	18.06	25.13
13	3.24	17.35	19.89
14	3.57	16.64	17.95
15	3.33	19.75	19.84
16	1.93	23.57	23.97
17	22.83	17.78	16.70
18	30.31	11.39*	9.95*
19	10.39	23.16	22.53
20	9.01	24.73	25.76
21	11.99	11.08*	11.48*
22	25.88	13.44	11.92
23	35.73	9.32	8.12
24	27.82	13.07	12.59
25	5.55	18.18	17.75
26	2.64*	20.16*	22.86*
27	0.21*	36.04	48.18

* Данные, исключенные из расчетов по уравнениям (5), (8) и (10) соответственно; номера растворителей см. табл. 1.

степень максимального набухания полимера в данном растворителе (табл. 2), также могут быть удовлетворительно обобщены уравнениями типа (1). Как и в случае коэффициентов диффузии, для всех исследованных 27 растворителей величина множественного коэффициента корреляции R неудовлетворительно низкая ($R = 0.856$), и для достижения удовлетворительной степени связи из расчетов необходимо исключить наиболее несогласованные данные для тех же двух растворителей – анилина и нитробензола. Таким образом, получено шестипараметровое уравнение, которое удовлетворительно характеризует связь коэффициентов проницаемости с характеристиками жидкостей (для 25 растворителей)

$$\lg P = -11.55 + (15.14 \pm 2.39) f(n^2) + \\ + (1.39 \pm 1.89) f(\varepsilon) - (1.96 \pm 0.94) \times 10^{-3} B - \\ - (0.13 \pm 0.06) E_T + (1.96 \pm 0.94) \times 10^{-3} \delta^2 - \\ - (8.63 \pm 0.89) \times 10^{-3} V_м \quad (5)$$

с $R = 0.963$, $s = \pm 0.165$ и $r_1 = 0.663$, $r_2 = 0.366$, $r_3 = 0.147$, $r_4 = 0.424$, $r_5 = 0.639$, $r_6 = 0.789$. Заметим, что степень связи R в случае уравнения (5) немного выше, чем для (2), поэтому не было необходимости исключения третьего растворителя – тетралина; в то же время знаки при отдельных членах уравнений одинаковы, а их значения (величины коэффициентов a_i и r_i) близки. Как и для $\lg D$, уравнение (5) можно привести к выражениям с меньшим числом значимых членов, которые адекватны согласно критерию Фишера:

$$\lg P = -7.84 + (13.17 \pm 1.69) f(n^2) - \\ - (2.41 \pm 0.96) \times 10^{-3} \delta^2 - (9.25 \pm 0.95) \times 10^{-3} V_м, \\ R = 0.951 \text{ и } s = \pm 0.191; \quad (6) \\ F_{зн} = 65.74 > 3.098 = F_т(0.95; 21; 3), \\ F_{ад} = 16.89 > 2.021 = F_т(0.95; 24; 21)$$

и

$$\lg P = -8.10 + (10.50 \pm 1.48) f(n^2) - \\ - (7.75 \pm 0.83) \times 10^{-3} V_м, \\ R = 0.937 \text{ и } s = \pm 0.214; \quad (7) \\ F_{зн} = 71.621 > 3.443 = F_т(0.95; 22; 2), \\ F_{ад} = 13.388 > 2.001 = F_т(0.95; 24; 22).$$

Однако, за исключением определяющего параметра $V_м$, значимыми здесь оказываются иные факторы, а именно способность жидкости к поляризации $f(n^2)$, что указывает на возможную неспецифическую сольватацию полимерной пленки в процессе проникновения жидкости через нее, и понижающего величину $\lg P$ влияния плотности энергии когезии δ^2, по-видимому, связанного с затратой энергии на отрыв проникающей молекулы из структуры жидкости.

Как и для $\lg D$, соответствующие значения $\lg P$ для (44 и 60°C) также могут быть удовлетворительно обобщены многопараметровыми уравнениями. Поэтому интересно было бы выяснить, какая связь существует между свойствами жидкости и температурными характеристиками этих коэффициентов. В работе [1] приведены значения энергий активаций процессов диффузии и проницаемости. Соответствующие величины

приведены нами в табл. 2. Отметим, что в отличие от D или P, которые изменяются в диапазоне 1–2 порядков, здесь диапазон изменений значительно меньше, максимум в 2–3 раза. Установлено, что и эти величины могут быть удовлетворительно связаны с характеристиками жидкостей (однако корреляция хуже – для получения приемлемой связи необходимо исключать данные для большего числа растворителей и больше факторов являются значимыми):

$$E_D = 11.77 + (11.81 \pm 24.79) f(n^2) - (60.97 \pm 18.82) f(\varepsilon) + (0.08 \pm 0.01) B - (0.26 \pm 0.68) E_T + (0.05 \pm 0.002) \delta^2 - (0.08 \pm 0.01) V_м, \quad (8)$$

$N = 23$ (исключены анизол, толуол, нитробензол, циклогексанон), $R = 0.957$, $s = \pm 1.723$ и $r_1 = 0.174$, $r_2 = 0.135$, $r_3 = 0.377$, $r_4 = 0.073$, $r_5 = 0.000$, $r_6 = 0.455$;

$$E_D = 6.93 - (69.90 \pm 8.74) f(\varepsilon) + (0.07 \pm 0.016) B + (0.05 \pm 0.01) \delta^2 - (0.08 \pm 0.01) V_м, \quad (9)$$

$$R = 0.956, \quad s = \pm 1.734;$$

соответственно, для энергии активации проницаемости

$$E_P = -67.23 - (81.67 \pm 35.73) f(n^2) - (182.44 \pm 22.47) f(\varepsilon) + (0.05 \pm 0.01) B + (3.07 \pm 0.67) E_T + (0.10 \pm 0.03) \delta^2 + (0.13 \pm 0.01) V_м, \quad (10)$$

$N = 23$ (исключены анизол, толуол, нитробензол, циклогексанон), $R = 0.962$, $s = \pm 2.333$ и $r_1 = 0.146$, $r_2 = 0.050$, $r_3 = 0.412$, $r_4 = 0.179$, $r_5 = 0.06$, $r_6 = 0.375$;

$$E_P = -83.79 - (146.41 \pm 22.26) f(\varepsilon) + (0.04 \pm 0.02) B + (3.67 \pm 0.76) E_T + (0.11 \pm 0.02) V_м, \quad (11)$$

$$R = 0.932, \quad s = \pm 3.09.$$

Как видно из сопоставления уравнения (9) с (3) и (4), определяющим для E_D являются те же параметры, что и для $\lg D$ (т.е. основность и $V_м$ растворителей), однако, с противоположными значениями – чем выше необходимая энергия активации процесса диффузии, тем труднее будет проходить сама диффузия. Противоположность знаков сохраняется и при большинстве малозначимых членов, за исключением характеризующих неспецифическую сольватацию. Аналогичные зависимости наблюдаются и для коэффициентов и энергий активаций проницаемости; одинаковым будет только значимый фактор $V_м$; для E_p значим и параметр неспецифической сольватации $f(\varepsilon)$, для $\lg P$ – факторы поляризуемости и энергии когезии.

Причина худшей прогнозирующей способности уравнений для энергий активации по сравнению с уравнениями для самих коэффициентов процессов довольно тривиальна – эти величины получены в работе [1] на основании данных для всего лишь трех температур, а поэтому для ряда растворителей зависимости $\lg D$ (или $\lg P$) – 1/T имеют отклонения от линейности.

Таким образом, хотя мольный объем имеет наибольшее влияние на коэффициенты скорости диффузии и проницаемости жидкостей через мембраны из дивинилстирольного полимера, но на этот процесс существенно влияет также способность жидкостей к специфической и неспецифической сольватации, и количественное обобщение соответствующих данных возможно лишь на основе принципа ЛСЭ посредством линейных многопараметровых уравнений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aminabhavi T.M., Harogoppad S.B., Khinnavar R.S. et al.* // JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys. 1991. V. C 31. № 4. P. 433.
2. *Bristow I.M., Watson W.F.* // Trans. Faraday Soc. 1958. V. 54. № 11. P. 1731.
3. *Mayer U.* // Monatsh. Chemie. 1978. B. 109. № 2. S. 420.
4. *Mayer U.* // Ibid. 1978. B. 109. № 4. S. 420.
5. *Макитра Р.Г., Пириг Я.Н.* // Укр. хим. журн. 1993. Т. 59. № 10. С. 1111.
6. *Макитра Р.Г., Пириг Я.Н., Васютин Я.М.* // Там же. 1995. Т. 61. № 2. С. 64.
7. *Коппель И.А., Паю Д.И.* // Реакционная способность органических соединений. 1974. Т. 11. Вып. 1(39). С. 134.
8. *Макитра Р.Г., Загладько Е.А.* // Журн. физ. химии. В печати.
9. *Макитра Р.Г., Пириг Я.Н., Кивелюк Р.Б.* Важнейшие характеристики растворителей, применяемых в уравнениях ЛСЭ. Львов, 1986. 34 с. – Деп. в ВИНИТИ 29.12.1985. № 628–В86.
10. Quant. Struct. // Act. Relat. 1985. V. 4. P. 29.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2288–2289

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.14:546.36

ПЛОТНОСТЬ ЖИДКОГО ЦЕЗИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2001 г. Э. Э. Шпильрайн, В. А. Фомин, С. Н. Сковородько, А. Г. Мозговой

Российская академия наук, Объединенный институт высоких температур, Москва

Поступила 17.01.2001 г.

С помощью пикнометра измерена плотность расплавленного цезия при 322–1074 K. Доверительная погрешность эксперимента составила 0.15%. Показано, что результаты исследования сравнимы с рекомендуемыми справочными данными о плотности жидкого цезия.

Щелочные металлы и сплавы на их основе рассматриваются в качестве перспективных теплоносителей и рабочих тел для ядерных и термоядерных энергетических установок. Поэтому исследование их термодинамических свойств в широком диапазоне параметров состояния является актуальной задачей экспериментальной физикохимии.

Пикнометрическим методом на опытной установке [1] были выполнены измерения плотности жидкого цезия в интервале от температуры плавления до ~1100 K. Исследуемый щелочной металл поставлялся в запаянных под вакуумом стеклянных ампулах емкостью ~50 $см^3$ Институтом химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (г. Апатиты Мурманской обл.). Чистота рубидия по паспорту фирмы–поставщика составляла не менее 99.997 мас. %. Химический анализ рубидия на металлические и газовые примеси после эксперимента показал, что его чистота в процессе проведения измерений практически не менялась.

Рабочий пикнометр изготовлялся из нержавеющей стали марки 1Х18Н10Т. Процедура калибровки внутреннего объема пикнометра и его заполнения исследуемым щелочным металлом детально описана в [1]. Термическое расширение материала пикнометра учитывалось с использованием данных [2].

Результаты проведенных измерений плотности расплавленного цезия представлены в таблице (температура указана по Международной практической температурной шкале 1968 г.). Доверительная погрешность эксперимента, включающая систематическую и случайную составляющие, рассчитывалась по методике [3] и оказалась равной 0.15% во всем исследованном температурном диапазоне.

Эти опытные данные обрабатывались при помощи метода наименьших квадратов полиномом с целыми положительными степенями. Статистический анализ результатов такой обработки показал, что оптимальным является аппроксимирующее уравнение вида

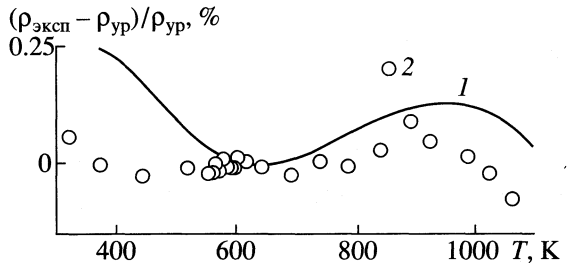
$$\rho = 1988.2 - 508.2\tau - 46.3\tau^2, \qquad (1)$$

где ρ – плотность жидкого цезия, $кг/м^3$; $\tau = T/1000$ и T – температура расплава, K.

На рисунке приведено отклонение экспериментальных точек настоящей работы от аппроксимирующего уравнения (1). Их среднее квадратическое отклонение не превышало 0.05%. Это свидетельствует о том, что вклады систематической и случайной погрешности в общую доверительную погрешность примерно одинаковы.

Опытные данные о плотности расплавленного цезия

T, K	ρ, $кг/м^3$	T, K	ρ, $кг/м^3$	T, K	ρ, $кг/м^3$
322.4	1820.6	574.0	1681.4	736.2	1589.1
373.5	1791.9	580.5	1677.6	784.9	1560.7
442.0	1754.1	587.1	1673.8	838.9	1529.7
516.0	1713.5	592.9	1670.5	888.9	1501.3
551.1	1693.7	600.2	1666.7	919.6	1482.4
557.5	1690.2	614.1	1658.7	982.0	1445.0
561.6	1688.2	639.1	1644.4	1025.7	1417.9
568.9	1683.9	687.8	1616.4	1073.9	1388.0



Отклонение опытных данных о плотности жидкого цезия от аппроксимирующего уравнения (1): *1* – рекомендуемые справочные данные [4, 5]; *2* – настоящая работа.

Из рисунка видно, что полученные опытные данные о плотности расплавленного цезия согласуются с рекомендуемыми справочными данными [4, 5] в пределах погрешности последних.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сковородько С.Н.* Экспериментальное исследование плотности и вязкости щелочных металлов и их сплавов при высоких температурах. Дис. ... канд. техн. наук. М.: ИВТАН, 1980. 291 с.
2. *Петухов В.А., Чеховской В.Я., Мозговой А.Г.* // Теплоэнергетика. 1976. № 3. С. 64.
3. *Рабинович С.Г.* // Метрология. 1970. № 1. С. 3.
4. *Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Сковородько С.Н., Мозговой А.Г.* // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. 1983. № 6. С. 1.
5. *Shpilrain E.E., Yakimovich K.A., Fomin V.A. et al.* // Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals / Ed. by R.W. Oshe. Oxford, UK: Blackwell Sci. Publ., 1985. P. 435.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2290–2291

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183.123.8

ТЕРМОИНАКТИВАЦИЯ ГЛЮКОАМИЛАЗЫ, ИММОБИЛИЗОВАННОЙ НА АМФОТЕРНЫХ ИОНООБМЕННИКАХ АНКБ-2 И АНКБ-35

© 2001 г. И. В. Шкутина*, О. Ф. Стоянова*, В. Ф. Селеменев*, Г. А. Григорьева**

**Воронежский государственный университет*

***Государственный научный центр Российской Федерации*

"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступила в редакцию 06.03.2001 г.

Установлено, что термическая инактивация иммобилизованной глюкоамилазы на амфотерных полиэлектролитах протекает по диссоциативному механизму. Определены кинетические параметры термоинактивации: константа локального равновесия $K_{лок}$, константы скорости диссоциации (k_1) и денатурации ($k_д$).

Глюкоамилаза (КФ 3.2.1.3) расщепляет α-1.4- и α-1.6-глюкозидные связи в крахмале и олигосахаридах до β-D-глюкозы. Ферментативный гидролиз проводят при 55–65°С, так как повышенная температура необходима для общего ускорения реакции и пастеризации образующегося раствора глюкозы для уменьшения опасности микробного заражения реактора [1, 2]. В связи с потенциальным использованием глюкоамилазы в иммобилизованном виде актуальны установление механизма и определения кинетических параметров инактивации при производственных температурах, поскольку это позволит оптимизировать процесс и вести направленный поиск методов стабилизации.

Цель данной работы – определение кинетических параметров термоинактивации глюкоамилазы, иммобилизованной на амфотерных ионообменниках АНКБ-2 и АНКБ-35.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали частично очищенный препарат глюкоамилазы, выделенный из Aspergillus awamori. Фермент имеет четвертичную структуру, представленную димером из двух субъединиц. В опытах по термоинактивации исследовали образцы адсорбционно-иммобилизованного фермента на аминокарбоксильных полиэлектролитах АНКБ-2 и АНКБ-35. В пробирки помещали одинаковые навески (0.1 г) препарата иммобилизованной глюкоамилазы, добавляли по 5 мл ацетатного буфера (pH 4.7) и инкубировали при 60°С. Через определенные промежутки времени вынимали очередную пробу и измеряли остаточную активность образца по отношению к 1%-ному раствору крахмала в стандартных условиях (pH 4.7, 30°С). Скорость реакции определяли по кинетическим кривым накопления глюкозы в результате гидролиза крахмала.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При адсорбции глюкоамилазы на исследуемых полиэлектролитах процесс термоинактивации кинетически проявляется как двухстадийный в интервале 40–60°С. На рис. 1 в качестве примера представлены кривые инактивации иммобилизованной глюкоамилазы при 60°С и pH 4.7, что соответствует оптимуму активности иммобилизованного биокатализатора (pH 4.5–5.2). На кинетических кривых можно выделить две области: сравнительно быстрой инактивации фермента и последующее замедление процесса со временем.

Известно, что термоинактивация белка в ряде случаев протекает по диссоциативному механизму: путем первичного распада олигомерной формы на составляющие субъединицы и последующих необратимых изменений последних [3, 4]. Наличие на кривых инактивации фермента изломов характеризует два кинетических режима инакти-

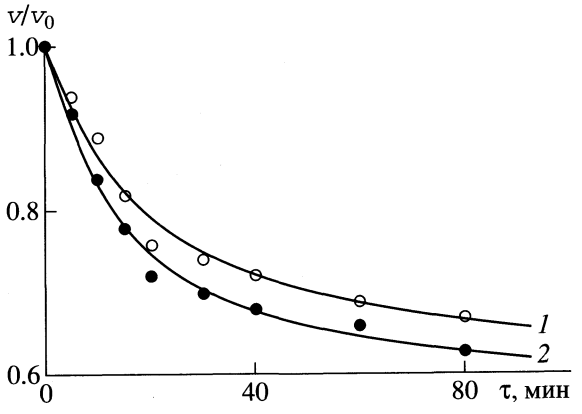


Рис. 1. Кинетические кривые термоинактивации глюкоамилазы, иммобилизованной на амфотерных ионообменниках АНКБ-2 (*1*) и АНКБ-35 (*2*) при 60°С и pH 4.7.

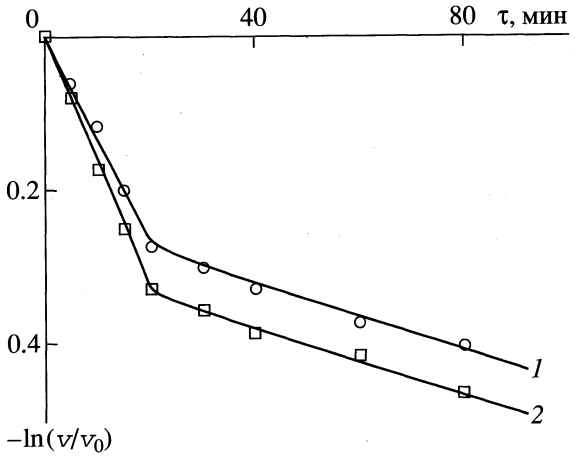


Рис. 2. Кинетические кривые термоинактивации глюкоамилазы, иммобилизованной на АНКБ-2 (*1*) и АНКБ-35 (*2*) в координатах $\ln(v/v_0) - \tau$ при 60°C и pH 4.7.

вации–быстрого предстационарного и сравнительно медленного стационарного. Если при этом различные олигомерные формы белка отличаются по каталитической активности, то возникает возможность определения констант скорости отдельных стадий процесса [5, 6]. Катализ иммобилизованными ферментами имеет ряд специфических особенностей по сравнению со свободными ферментами. Иммобилизация представляет собой переход к принципиально новому типу супрамолекулярных взаимодействий, связанных с изменением конформации фермента и его микроокружения. Все это приводит к изменению кинетических проявлений процесса термоинактивации. Приняв за основу схему и кинетический аппарат, предложенный в работе [7], мы определили кинетические параметры термоинактивации иммобилизованной глюкоамилазы при pH 4.7 (рис. 2).

При термической инактивации иммобилизованного фермента локальное равновесие диссоциации, приводящее к равновесной инактивации, отвечает двум состояниям комплекса белковых глобул

$$E_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} E_2'$$

Кинетические параметры термоинактивации глюкоамилазы, иммобилизованной на АНКБ-2 и АНКБ-35 при 60°C и pH 4.7

Ионообменник	v_0, мкМ/мин	$K_{лок}$	$k_1 \times 10^{-3}$, мин$^{-1}$	$k_д \times 10^{-2}$, мин$^{-1}$
АНКБ-2	7.27	0.14	7.54	1.50
АНКБ-35	6.20	0.16	8.84	1.31

(E_2 – активное, E_2' – неактивное состояния) и описывается безразмерной константой локального равновесия

$$K_{лок} = [E_2']/[E_2] = (v_0 - v_{ст})/v_{ст}, \quad (1)$$

где $v_{ст}$ – начальная стационарная скорость катализа. Константа скорости диссоциации k_1 определяется по времени полупревращения фермента τ в предстационарной области:

$$k_1 = (0.69/\tau)[(v_0 - v_{ст})/v_0]. \quad (2)$$

При иммобилизации фермента с четвертичной структурой процесс денатурации приобретает первый порядок по концентрации фермента. Стационарная скорость денатурации отвечает следующей схеме:

$$E_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} E_2' \xrightarrow{k_д} 2E_д,$$

а константа скорости денатурации $k_д$ определяется по наклону прямой $\ln(v/v_0)$ от τ правее излома на кинетической кривой

$$k_д = \mathrm{tg}\beta/K_{лок}. \quad (3)$$

В таблице приведены значения кинетических параметров термоинактивации, рассчитанные по уравнениям (1)–(3). Несмотря на различия начальных скоростей процесса, величины $K_{лок}$, k_1 и $k_д$ сравнимы для двух сорбентов. Матрица ионообменников в равной степени оказывает влияние на процесс термоинактивации глюкоамилазы.

Полученные данные могут быть полезны для количественной оценки стабильности иммобилизованного фермента в биохимических и производственных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Микробные ферменты и биотехнология. / Под ред. В.М. Фогарти. М.: Агропромиздат, 1986. С. 60–61.
2. *Герасимас В.Б., Черноглазов В.М., Клесов В.А.* // Биохимия. 1980. Т. 45. № 6. С. 1086.
3. *Варфоломеев С.Д., Зайцев С.В.* Кинетические методы в биохимических исследованиях. М.: Изд-во МГУ, 1982. С. 344.
4. *Атякшева Л.Ф., Чухрай Е.С., Полторак М.С.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 926.
5. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // Там же. 1995. Т. 69. № 2. С. 330.
6. *Чухрай Е.С., Кирсис В.Х.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 21. № 5. С. 432.
7. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // Там же. 1979. Т. 20. № 3. С. 195.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2292–2293

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183. 123.8.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ СВОБОДНОЙ И ИММОБИЛИЗОВАННОЙ ГЛЮКОАМИЛАЗЫ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА

© 2001 г. И. В. Шкутина*, О. Ф. Стоянова*, В. Ф. Селеменев*, Г. А. Григорьева**

*Воронежский государственный университет

**Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Поступила в редакцию 06.03.2001 г.

Рассмотрено влияние концентрации ионов водорода на величину эффективной константы скорости термоинактивации свободной и иммобилизованной глюкоамилазы. Проведено сравнение термостабильности свободной и иммобилизованной глюкоамилазы в интервале 40–70°С.

При исследовании ферментов одним из актуальных вопросов является изучение влияния различных физико-химических факторов на конформацию белка и связанных с ней процессов активации и инактивации. В водных средах денатурирующие воздействия температуры и pH среды настолько тесно связаны, что их действие зачастую рассматривается как совместное [1]. Данные о влиянии pH на термостабильность ферментов встречаются довольно редко, особенно для иммобилизованных ферментов [2].

В связи с возрастающим значением реакций гидролиза полисахаридов в биотехнологии и возможностью использования для этих целей иммобилизованных ферментов, в настоящей работе проведено исследование влияния pH на стабильность свободной и иммобилизованной глюкоамилазы при термоинактивации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глюкоамилазу (КФ 3.2.1.3.) выделяли из грибов Aspergillus awamori. Препарат содержал 25% белка. Адсорбцию глюкоамилазы осуществляли из раствора фермента, приготовленного на основе ацетатного буфера, pH 4.7, объемом 50 мл и концентрацией 0.15 мг/мл. Время адсорбции составляло 24 ч при комнатной температуре. В качестве носителя использовали неионогенный сверхсшитый сорбент Стиросорб. Термоинактивацию раствора глюкоамилазы и образцов иммобилизованного фермента проводили термостатированием при 65°С в ацетатном буфере при разных значениях pH. Через определенные промежутки времени измеряли остаточную активность в стандартных условиях (pH 4.7, 30°С) при насыщающей концентрации субстрата глюкозооксидазным методом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основным фактором, определяющим стабильность иммобилизованного фермента, является конформационная жесткость его нативной структуры, препятствующая денатурационному разворачиванию молекулы и тем самым инактивации [3]. Этого можно достичь в результате взаимодействия белка с комплементарной ему поверхностью носителя (для получения нерастворимого, гетерогенного катализатора). Носитель и фермент будут иметь бóльшую поверхность контакта, если носитель будет обволакивать "гостя" таким образом, чтобы достигалось максимально большое число связывающих нековалентных взаимодействий. Это реализуется в сорбентах, содержащих внутримолекулярные полости, щели или карманы, в которые может проникать фермент [4]. Наряду с возможностью применения в качестве носителей макропористых амфотерных ионообменников, представлялось интересным исследовать для иммобилизации глюкоамилазы неионогенный сверхсшитый сорбент Стиросорб [5], используемый ранее для сорбции биомолекул [6]. Данный тип сорбентов можно рассматривать как полимеры, содержащие определенное количество гидрофобных "карманов", способных связывать крупные органические молекулы [7].

Проведенные исследования показали, что во всем изученном интервале pH (3.0–6.4) при 65°С на-

Значения эффективных констант скорости ($k \times 10^{-2}$, мин$^{-1}$) термоинактивации свободной (I) и иммобилизованной (II) глюкоамилазы при различных значениях pH среды

pH	I	II	pH	I	II	pH	I	II
3.0	4.19	1.60	4.5	2.16	0.96	5.5	3.02	1.21
3.5	3.25	1.28	4.7	2.04	0.96	6.0	3.97	1.55
4.0	2.66	1.08	5.0	2.20	0.96	6.4	4.94	1.78

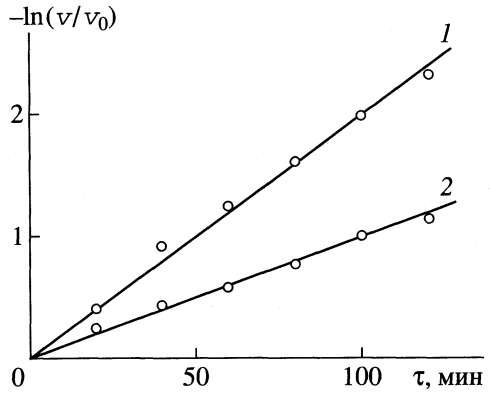


Рис. 1. Кинетические кривые термоинактивации свободной (*1*) и иммобилизованной (*2*) глюкоамилазы при 65°C и pH 4.7.

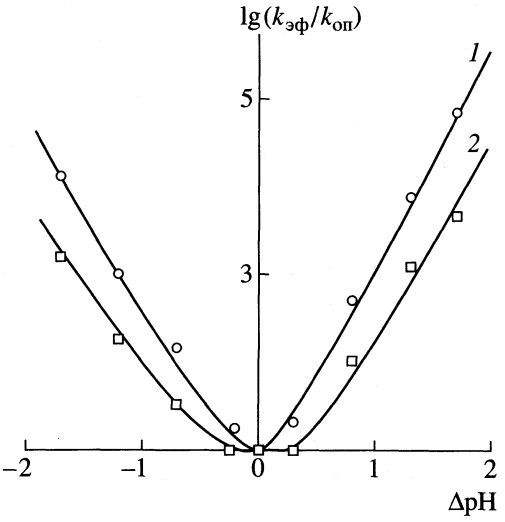


Рис. 2. Зависимости относительного увеличения эффективной константы скорости инактивации свободной (*1*) и иммобилизованной (*2*) глюкоамилазы при отклонении pH от оптимального значения.

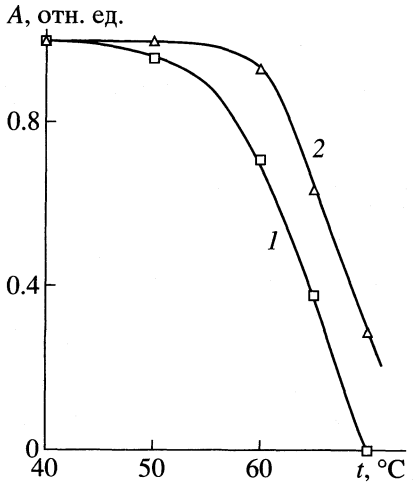


Рис. 3. Термическая стабильность свободной (*1*) и иммобилизованной (*2*) глюкоамилазы; *A* – доля остаточной активности при инкубации в течение 1 ч.

блюдается необратимая термоинактивация глюкоамилазы. Кинетика данного процесса хорошо описывается уравнением первого порядка (рис. 1), что позволяет рассчитать эффективные константы скорости инактивации (таблица). При каждом значении pH фермент характеризуется соответствующим распределением зарядов, создаваемым ионогенными группами. При низких или высоких концентрациях ионов водорода распределение зарядов может значительно "поляризовать" молекулу белка, что приводит к появлению изомеров, способных необратимо конформировать с разрушением структуры активного центра [8]. Отклонение pH в обе стороны от оптимального значения сопровождается увеличением константы инактивации, причем для свободной глюкоамилазы более резким, чем для иммобилизованной (рис. 2). Благодаря пространственному разделению фермента и тех факторов среды, которые не благоприятствуют сохранению каталитической активности, интервал стабильности для иммобилизованного фермента шире, чем для фермента в растворе.

На рис. 3 показано изменение активности препаратов глюкоамилазы при инкубации в течение 1 ч в интервале температур 40–70°C при значении pH 4.7, соответствующем оптимуму pH-стабильности. Во всем исследуемом интервале температур иммобилизованная глюкоамилаза более термостабильна. При 70°C свободный фермент инактивируется через 20 мин, в то время как иммобилизованный не теряет активности в течение 2 ч.

Таким образом, проведенные исследования показали, что иммобилизация глюкоамилазы способствует повышению устойчивости к денатурирующим воздействиям температуры и pH среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жоли М.* Физическая химия денатурации белков. М.: Мир, 1968. С. 364.
2. *Атякшева Л.Ф., Чухрай Е.С., Полторак О.М.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 926.
3. *Коваленко Г.А., Ванина М.П.* // Биотехнология. 1997. Т. 13. № 4. С. 3.
4. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Новосибирск: Наука, 1998. С. 334.
5. *Стоянова О.Ф., Шкутина И.В., Селеменев В.Ф., Руадзе И.Д.* // Тез. докл. Межд. конф. "Мембранные и сорбционные процессы". Краснодар, 2000. С. 128.
6. *Орос Г.Ю., Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю. и др.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 926.
7. *Цюрупа М.П., Маслова Л.А., Мрачковская Т.А., Даванков В.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 1991. Т. 23А. № 12. С. 2645.
8. *Варфоломеев С.Д., Зайцев С.В.* Кинетические методы в биохимических исследованиях. М.: Изд-во МГУ, 1982. С. 344.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2294–2295

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11:536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ СГОРАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИПРОПИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

© 2001 г. Д. Р. Закиров, М. И. Базанов, А. В. Волков, С. Н. Гридчин

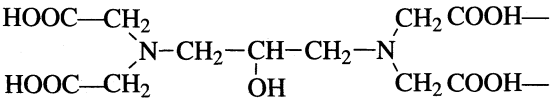
Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 11.04.2001г.

В жидкостном калориметре с изотермической оболочкой определены стандартные энтальпии сгорания и образования 2-оксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты.

Чистоту препарата контролировали методом потенциометрического титрования. Содержание безводного комплексона составило 99.9%.

Структурная формула исследуемого препарата имеет вид:



Для определения энергии сгорания исследуемого комплексона был использован жидкостной калориметр типа В-08-МА с изотермической оболочкой и стационарной калориметрической бомбой. В эксперименте использовали усовершенствованную измерительную схему. Подъем температуры в калориметрическом сосуде регистрировали с помощью платинового термометра сопротивления, включенного в мостовую схему. Энергетический эквивалент калориметра, который определен путем сжигания бензойной кислоты марки К-1, составил 8348.5 ± 2.8 кДж/В.

В качестве вспомогательного вещества при сжигании комплексона использовали бензойную кислоту, которая аттестована на содержание основного компонента 99.995 ± 0.001% при доверительной вероятности 0.95. Значение теплоты сгорания бензойной кислоты принято равным 26460.4 ± ± 4.5 кДж/кг при взвешивании в воздухе, или 26434.4 ± 4.5 кДж/кг при приведении к массе в вакууме.

Анализируемый препарат высушивали при 353 K, прессовали в виде таблетки и вновь подвергали термической обработке при той же температуре. Навеску исследуемого комплексона помещали в платиновый тигель. Тигель устанавливали в калориметрической бомбе, в которую вводили 1.0 $см^3$ дистиллированной воды для насыщения атмосферы водяными парами. Сжигание препарата проводили при давлении кислорода в бомбе 2.9×10^6 Па. Калориметрический сосуд заполняли постоянным количеством дистиллированной воды 2985.0 ± 0.1 г.

Инициирование реакции сгорания проводили путем разрядки конденсатора на медную проволоку, удельная теплота сгорания которой составила 2510 кДж/кг. Температура термостата в течение всего опыта была несколько выше температуры в калориметрическом сосуде во избежание конденсации паров воды из калориметрического сосуда на поверхность внутренней оболочки. После загрузки калориметра включали цепь автоматического термостатирования внешней водяной оболочки термостата, подогревали воду в калориметрическом сосуде с помощью электрического нагревателя до ~298 K.

Эксперимент проводили по методике, используемой в предыдущих работах [1–3]. Результаты эксперимента по определению теплоты сгорания исследуемого препарата представлены в табл. 1 ($-\Delta_c U^{B}_{ср}$ = 4806.47 ± 6.73 кДж/моль).

По окончании эксперимента калориметрическую бомбу присоединяли к системе из поглотительных трубок для определения диоксида углерода. Анализ на содержание CO_2 в продуктах сгорания, который проводили по методике [4], показывает, что отношение экспериментальных и расчетных значений m_{CO_2} близко к единице и сви-

Таблица 1. Экспериментальные величины теплот сгорания ОПДТА, кДж/моль

$m_{ОПДТА}$, г	$m_{б.к.}$, г	$\Delta T_{испр}$, мкВ	$q_{HNO_3} \times 10^3$, кДж	α	$-\Delta_c U^{B}$, кДж/моль
0.06514	0.09465	406.88	3.2	1.0035	4803.88
0.07151	0.09351	421.05	3.3	0.9905	4809.07
0.07915	0.09630	445.65	3.9	1.0001	4806.99
0.08153	0.09431	451.08	3.8	–	4802.05
0.08209	0.09581	460.11	3.9	0.9987	4810.37

Обозначение: $\alpha = m^{эксп}_{CO_2} / m^{расч}_{CO_2}$.

детельствует о полноте сгорания исследуемого образца.

Входящий в состав комплексона азот в результате реакции сгорания выделяется в свободном виде (N_2) и лишь небольшая его часть обнаруживается в конечных продуктах в виде азотной кислоты

$$(1/2)N_2(г) + (5/4)O_2(г) + (1/2)H_2O(ж) = HNO_3(водн).(1)$$

Количество образовавшейся азотной кислоты определяли титрованием промывных вод из бомбы раствором NaOH. Тепловой эффект (1) при 298.15 K и разведении 1 : 500 водой равен 64.0 кДж/моль [5].

$\Delta_c U°$(298 K, к) относится к реакции сгорания 2-оксипропилена-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты (ОПДТА)

$$C_{11}H_{18}O_9N_2 \cdot 0.5H_2O(к) + 11O_2(г) = \\ = 11CO_2(г) + 9.5H_2O(ж) + N_2(г). \quad (2)$$

Стандартную энтальпию сгорания рассчитывали с учетом поправки Уошберна [6] и величины ΔnRT (Δn – изменение количества молей газа в (2)). Стандартную энтальпию образования исследуемого препарата рассчитывали из соотношения

$$\Delta_f H°(C_{11}H_{18}O_9N_2 \cdot 0.5H_2O\ 298\ K, к) = \\ = 11\Delta_f H°(CO_2\ 298\ K, г) + 9.5\Delta_f H°(H_2O\ 298\ K, ж) - \\ - \Delta_c H°(C_{11}H_{18}O_9N_2 \cdot 0.5H_2O\ 298\ K, к).$$

Величины стандартных энтальпий образования углекислого газа и воды взяты из [5]. Величины стандартных энтальпий сгорания и образования ОПДТА были также рассчитаны по аддитивно-групповому методу [7], основанного на групповой систематике с классификацией фрагментов типа классификации Бенсона, которая учитывает влияние первоначального окружения для атомов.

Расчет энтальпий сгорания и образования исследуемого соединения проводили по формуле:

$$\Delta_{c(f)}H°(тв) = \sum_{i=1}^{i} A_i \Delta_{c(f)} H_i^\circ, \quad i = 1, 2, ..., n,$$

где $\Delta_{c(f)}H_i^\circ$ – энергетический вклад в теплоту сгорания и образования определенной атомной группы, A_i – число таких атомных групп в молекуле, n – число типов атомных групп в молекуле.

Исходные данные для расчета $\Delta_c H°$ и $\Delta_f H°$ исследуемого соединения приведены в табл. 2.

Полученные нами величины стандартных энтальпий сгорания и образования ОПДТА хорошо согласуются с рассчитанными по аддитивно-групповому методу (табл. 3).

Таблица 2. Отдельные энергетические вклады в энтальпии сгорания и образования ОПДТА, кДж/моль

Группа	n	$-\Delta_f H_i^\circ$	$-\Delta_c H_i^\circ$	Источник
(C)–COOH	4	435.3	100.7	[7]
(N)(C)–CH_2	6	42.6	640.3	[7]
$(C)_3$–N	2	–102.0	91.9	[7]
$(O)(C)_2$–CH	1	–0.1	536.0	[8]
(C)–OH	1	206.7	–63.0	[7]

Обозначение: n – число типов атомных групп в молекуле.

Таблица 3. Расчетные [7] (I) и экспериментальные (II) величины стандартных энтальпий сгорания и образования ОПДТА, кДж/моль

Метод	$-\Delta_c H°$	δ, %	$-\Delta_f H°$	δ, %
I [7]	4901.40	–	1999.21	–
II	4729.99 ± 6.73	3.50	2160.54 ± 6.72	7.89

Работа выполнена при поддержке Министерства образования РФ (грант по фундаментальным исследованиям E00-5.0-151).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Васильев В.П., Волков А.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1514.
2. *Закиров Д.Р., Соломин Д.Б., Волков А.В. и др.* // Там же. 1999. Т. 73. № 12. С. 2272.
3. *Закиров Д.Р., Базанов М.И., Волков А.В. и др.* // Там же. 2000. Т. 74. № 10. С. 1899.
4. *Rossini F.D.* Experimental thermochemistry / Ed. by F.D. Rossini. N.Y.: Wiley, 1956. P. 1.
5. Термические константы веществ. Вып. III / Под. ред. В.П. Глушко и др. М.: Изд-во ВИНИТИ АН СССР, 1968.
6. *Александров Ю.И., Олейник Б.Н., Усвяцева Т.Р.* // Тр. метрологических институтов СССР. М., Л.: Изд-во стандартов, 1971, Вып. 29. (189). С. 155.
7. *Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 55.
8. *Волков А.В.* Стандартные энтальпии сгорания и образования кислород- и азотсодержащих органических соединений: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТА, 1996. 87 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2296–2297

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.722:547.979.733

СТАНДАРТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСА ЦИНК(II)–ЭТИОПОРФИРИН-I

© 2001 г. Д. Р. Закиров, М. И. Базанов, А. В. Волков, А. С. Семейкин

Ивановский государственный химико-технологический университет

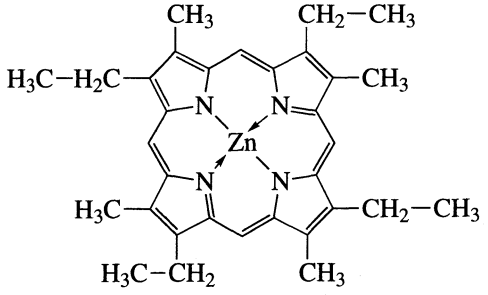
Поступила в редакцию 11.04.2001 г.

Определены стандартные энтальпии сгорания и образования комплекса цинка с этиопорфирином-I (Zn–ЭП-I).

Несмотря на большой интерес к порфиринам, работы по термодинамическим исследованиям этого класса соединений и их металлокомплексов немногочисленны. В то же время получение надежных термодинамических характеристик, в том числе энтальпий образования этих соединений, весьма актуально. Наряду с большой практической ценностью, эти величины представляют теоретический интерес с точки зрения энергетических закономерностей и определения энергии химической связи в молекулах, энергии образования кристаллической решетки соединений. Получение надежных экспериментальных величин стандартных энтальпий сгорания и образования актуально также в связи с дальнейшим развитием существующих расчетных схем, позволяющих рассчитывать термодинамические характеристики экспериментально неисследованных соединений.

Данная работа является продолжением исследований термодинамических характеристик порфириновых соединений [1, 2].

Структурная формула соединения имеет вид:



Этиопорфирин-I был синтезирован из 3-этил-2,4-диметилпиррола по методике, приведенной в [3]. Металлокомплекс был получен кипячением лиганда с ацетилацетонатом цинка в хлороформе с последующей хроматографией на оксиде алюминия. Лиганд и металлокомплексы очищались хроматографией на оксиде алюминия в хлороформе с последующей перекристаллизацией из смеси хлороформ–метанол.

Теплоту сгорания Zn-ЭП-I измеряли в жидкостном калориметре типа В-08-МА с изотермической бомбой по методике, использованной ранее [1, 2]. В работе использовали усовершенствованную измерительную схему. Подъем температуры в калориметрическом сосуде регистрировали с помощью платинового термометра сопротивления, включенного в мостовую схему.

Исследуемое вещество высушивали при 353 K, прессовали в виде таблетки и вновь подвергали термической обработке при той же температуре. Навеску исследуемого образца помещали в платиновый тигель. Тигель устанавливали в калориметрической бомбе, в которую вводили 1.0 $см^3$ дистиллированной воды для насыщения атмосферы водяными парами. Сжигание препарата проводили при давлении кислорода в бомбе 2.9×10^6 Па.

Инициирование реакции горения проводили путем разрядки конденсатора на медную проволоку, теплота сгорания которой составляла 2510 кДж/кг. По окончании калориметрического опыта калориметрическую бомбу присоединяли к системе поглотительных трубок для определения диоксида углерода. Анализ продуктов реакции на CO_2 проводили по методике Россини [4], где отношение экспериментальных и расчетных значений m_{CO_2}, близкое к единице, указывает на полноту сгорания исследуемого образца и является дополнительным критерием чистоты исследуемого вещества.

Энергетический эквивалент калориметра определяли путем сжигания бензойной кислоты марки К-1. Кислота аттестована на содержание основного вещества 99.995 ± 0.001% при доверительной вероятности 0.95. Значение теплоты сгорания бензойной кислоты принято равным 26460.4 ± 4.5 кДж/кг при взвешивании в воздухе со стальными разновесами или 26434.4 ± 4.5 кДж/кг при приведении к вакууму [1, 2].

Экспериментальные величины теплот сгорания Zn-ЭП-I

№	$m_н$, г	ΔT, мкВ	$m_{Zn} \times 10^3$, г	$m'_{Zn} \times 10^3$, г	$q \times 10^3$, кДж	m_{CO_2}/m'_{CO_2}	$-\Delta_c U^B$, кДж/моль
1	0.05770	279.72	6.88	6.93	2.58	1.0001	21644.66
2	0.06085	313.04	7.08	7.31	3.14	0.9995	21638.94
3	0.06764	322.16	7.87	8.13	3.68	–	21666.22
4	0.07035	337.38	8.30	8.45	3.48	1.0005	21637.98
5	0.07134	339.09	8.52	8.57	3.68	–	21624.73
6	0.07811	376.15	9.01	9.40	4.05	0.9986	21648.14

Примечание. $-\Delta_c U^B_{ср} = 21643.45 \pm 14.06$ кДж/моль; $m_н$ – масса навески цинкового комплекса этиопорфирина-I, ΔT – исправленный подъем температуры, q – поправка на теплоту образования HNO_3, m, m' – экспериментальные и расчетные значения соответственно.

Значение энергии сгорания (таблица) комплекса цинка с этиопорфирином-I отнесено к реакции

$$C_{32}H_{36}N_4Zn(к) + 41.5O_2(г) = \\ = 32CO_2(г) + ZnO(к) + 18H_2O(ж) + 2N_2(г). \quad (1)$$

В результате реакции сгорания образовался осадок ZnO белого цвета. Количество Zn и состав осадка определяли комплексонометрическим титрованием [5]. Поскольку небольшая часть азота, входящего в состав соединения, обнаруживается в конечных продуктах в виде раствора азотной кислоты, вводилась поправка на теплоту образования HNO_3(р). Количество образовавшейся кислоты определяли титрованием промывных вод из бомбы раствором NaOH.

Стандартную энтальпию сгорания Zn-ЭП-I рассчитывали с учетом поправки Уошберна [6] по уравнению

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta nRT, \quad (2)$$

где Δn – изменение количества молей газа в реакции (1). Стандартную энтальпию образования исследуемого комплекса рассчитывали из соотношения

$$\Delta_f H^\circ(C_{32}H_{36}N_4Zn\ к) = 32\Delta_f H^\circ(CO_2\ г) + \\ + 18\Delta_f H^\circ(H_2O\ ж) + \Delta_f H^\circ(ZnO\ к) - \\ - \Delta_c H^\circ(C_{32}H_{36}N_4Zn\ к). \quad (3)$$

Величины $\Delta_f H^\circ$ для CO_2, H_2O и ZnO взяты из справочника [7]. На основании полученных экспериментальных данных по теплотам сгорания исследуемого соединения были рассчитаны стандартная энтальпия сгорания (–21449.93 ± 14.06 кДж/моль) и стандартная энтальпия образования (3365.64 ± ± 14.10 кДж/моль) кристаллического Zn-ЭП-I при 298 K.

Анализ продуктов реакции сгорания на CO_2 по методике Россини показал, что отношение экспериментальных и расчетных значений m_{CO_2} лежит в пределах 0.9986–1.0005 (таблица), что является надежным критерием полноты протекания реакции сгорания.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования РФ (грант по фундаментальным исследованиям E00-5.0-151).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Закиров Д.Р., Соломин Д.Б., Волков А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2272.
2. *Закиров Д.Р., Базанов М.И., Волков А.В. и др.* // Там же, 2000. Т. 74. С. 1899.
3. *Rislove D., O'Brien A.T., Sugihara J.M.* // J. Chem. and Engineering Data. 1968. V. 13. № 4. P. 588.
4. *Rossini F.D.* Experimental thermochemistry. / Ed. By F.D. Rossini, N.Y.; L.: Wiley, 1956. Ch. 1.
5. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1982.
6. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. 42 с.
7. Термические константы веществ. Вып. III / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: Изд-во ВИНИТИ АН СССР, 1968.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2298–2299

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.763

ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ И ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ С ВЫРОЖДЕННОЙ И НЕВЫРОЖДЕННОЙ СТЕПЕНЬЮ ОКИСЛЕНИЯ КАТИОНОВ

© 2001 г. Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 17.04.2001 г.

Энтальпии образования простых и двойных перовскитов из простых оксидов вычислены двумя приближенными методами расчета с использованием энтальпий изменения координации катионов в кислородном окружении и учете фактора толерантности; погрешность вычисленных энтальпий образования составляет 15–20%.

Электрические и магнитные свойства простых ABO_3 и двойных перовскитов общей формулы $A_2(BB')O_6$ или $(AA')(BB')O_6$ сильно зависят от степени окисления катионов в B-октаэдрических позициях. При больших различиях в заряде и размерах B- и B'-катионов устанавливается упорядочение в октаэдрической подрешетке. Присутствие *d*-катионов в B-подрешетке простых и двойных перовскитов делает возможным проявление металлической проводимости и существование перехода диэлектрик–металл.

Энтальпии образования многих синтезированных соединений из простых оксидов ΔH^{ox} экспериментально не определялись, однако они могут быть вычислены приближенными методами расчета с учетом энтальпий изменения координации катионов при образовании из простых оксидов и отклонении фактора толерантности $t = D(A–O)/2^{1/2}D(B–O)$ от единицы, отвечающей идеальной структуре перовскита; D – межатомные расстояния катион–кислород в A-кубоктаэдрической и B-октаэдрической подрешетке перовскита. Многочисленные примеры уравнений типа $\Delta H^{ox} = f(\delta H)$ и $\Delta H^{ox} = f(t)$ для оксидов разных структурных типов рассмотрены в [1].

В [2] были исследованы электрические и магнитные свойства двойных кубических перовскитов $LaCaFeNbO_6$ и $LaSrFeNbO_6$. Методом мессбауэровской спектроскопии было установлено, что железо присутствует в степенях окисления 2+ и 3+, оба иона железа находятся в высокоспиновом состоянии, содержание Fe^{3+} составляет 26% в LaCa-соединении и 33% в LaSr-соединении. Поскольку большая часть железа находится в двухвалентном состоянии, значительная часть ниобия остается в пятивалентном состоянии, соединения являются диэлектриками, валентного вырождения нет и металлическая проводимость отсутствует. Авторы публикации предположили, что изменение энергии Гиббса реакции внутрикристаллического катионного окисления–восстановления $Fe_2O_3 + 2NbO_2 = 2FeO + Nb_2O_5$ должно быть меньше нуля для согласия с электрофизическими и магнитными измерениями, однако они не привели каких-либо расчетов изменения энергии Гиббса. Это качественное суждение можно проверить, используя $\Delta_f G_{298}$ оксидов по [3]; расчет приводит к значению $\Delta_r G_{298} = -773$ кДж, что $\leqslant 0$. Другими двойными перовскитами с невырожденной валентностью (единственной степенью окисления) и диэлектрическими свойствами являются $Ba_2Mn^{2+}Re^{6+}O_6$ и $Ba_2Ni^{2+}Re^{6+}O_6$.

В отличие от этих соединений, перовскиты–ферромолибдаты (Ca_2FeMoO_6, Sr_2FeMoO_6, Ba_2FeMoO_6) и перовскиты–феррорената (Ca_2FeReO_6, Sr_2FeReO_6, Ba_2FeReO_6) имеют металлический тип проводимости и являются соединениями, содержащими *d*-катионы в низшей и высшей степени окисления [4–7]. Металлический тип проводимости обеспечивается сверхобменом *d*-электронов катионов в B-подрешетке по Зенеру, например, Fe^{3+}–O–Mo–O–Fe^{2+}.

Ванадаты $CaVO_3$ и $SrVO_3$ с катионом $V^{4+}(3d^1)$ также являются перовскитами с металлическим типом проводимости; электропроводность обусловлена делокализованными $3d^1$-электронами атомов ванадия в зоне проводимости. В то же вре-

Таблица 1. Энтальпии изменения координационного числа катионов δH, кДж/моль [1]

Катион	к.ч.	$-\delta H$, кДж/моль
Ca^{2+}	6 → 12	56
Sr^{2+}	6 → 12	110
Ba^{2+}	6 → 12	136
La^{3+}	7 → 12	33
Mo^{6+}	4 → 6	–16.9

Таблица 2. Энтальпии образования перовскитов из оксидов ΔH^{ox}, кДж/моль ($\Delta H_{ср} = \Sigma\Delta H^{ox}/n$)

Соединение	$-\Sigma\delta H$	$-\Delta H^{ox}$ (1)	t	$-\Delta H^{ox}$ (2)	$-\Delta H_{ср}$
Перовскиты с металлической проводимостью					
$Ca_2(Fe^{2+}Re^{6+})O_6$	112	157	0.928	96	
$Ca_2(Fe^{3+}Re^{5+})O_6$	–	–	0.951	142	132 ± 22
$Sr_2(Fe^{2+}Re^{6+})O_6$	220	247	0.986	212	
$Sr_2(Fe^{3+}Re^{5+})O_6$	–	–	1.011	262	240 ± 19
$Ba_2(Fe^{2+}Re^{6+})O_6$	272	291	1.031	302	
$Ba_2(Fe^{3+}Re^{5+})O_6$	–	–	1.056	352	315 ± 25
$Ca_2(Fe^{3+}Mo^{6+})O_6$	95.1	142	0.919	78	
$Ca_2(Fe^{2+}Mo^{5+})O_6$	–	–	0.939	118	113 ± 20
$Sr_2(Fe^{2+}Mo^{6+})O_6$	203.2	247	0.977	194	
$Sr_2(Fe^{3+}Mo^{5+})O_6$	–	–	0.998	236	226 ± 21
$Ba_2(Fe^{3+}Mo^{6+})O_6$	255.2	277	1.021	282	
$Ba_2(Fe^{2+}Mo^{5+})O_6$	–	–	1.043	326	295 ± 21
$CaVO_3$	56	78	0.979	99	88 ± 10
$SrVO_3$	110	124	1.014	134	129 ± 5
$LaTiO_3$	33	59	0.945	65	62 ± 3
Перовскиты–диэлектрики					
$Ba_2(Mn^{2+}Re^{6+})O_6$	272	291	1.038	316	304 ± 12
$Ba_2(Ni^{2+}Re^{6+})O_6$	272	291	1.054	348	320 ± 28
$LaCa(Fe^{2+}Nb^{5+})O_6$	89	137	0.956	152	145 ± 7
$LaSr(Fe^{2+}Nb^{5+})O_6$	143	183	0.973	186	185 ± 2

Обозначение. n – число расчетных определений энтальпий образования (2 или 3).

мя $LaTiO_3$ с катионом $Ti^{3+}(3d^1)$ со структурой перовскита является антиферромагнетиком–диэлектриком ниже 300 K и претерпевает переход в металлическое состояние выше 300 K [8]. Как и в случае ванадатов, проводимость обусловлена d-электронами переходного металла, не связанными с кислородом. Энтальпии образования этих соединений из оксидов не определялись.

Вычисление ΔH^{ox} соединений проведено по уравнениям $\Delta H^{ox} = -31.3 + 0.84\Sigma\delta H$, кДж/моль (1) на формулу ABO_3 с последующим удвоением для двойных перовскитов и по уравнению $\Delta H^{ox} = 2[-60 + 500(1-t)]$, кДж/моль ABO_3 (2), где t – толерантный фактор, приводимый в оригинальных публикациях или вычисленный с использованием ионных радиусов в системе Шеннона–Превитта. В табл. 1 приведены δH(M), заимствованные из [1]. В табл. 2 приведены результаты вычислений, учтено изменение к.ч. Mo^{6+} при переходе из тетраэдрического окружения в MoO_3 в октаэдрическое окружение в двойных перовскитах [1]. Отсутствие данных по $\delta H(Mo^{5+})$ и $\delta H(Re^{5+})$ не позволяет провести вычисления ΔH^{ox} для двойных перовскитов с вырожденной или смешанной валентностью и металлическим типом проводимости по (1).

В последнем столбце табл. 2 приведены средние значения энтальпий образования перовскитов из простых оксидов, вычисленные как $\Sigma\Delta H^{ox}/2$ и двойных перовскитов, вычисленные как $\Sigma\Delta H^{ox}/3$. Отклонения от средних значений не превышают 15–20%, что является обычным для расчетов в использованных приближениях. Энтальпийная стабилизация соединений по отношению к простым оксидам определяется, в основном, отрицательными значениями энтальпии изменения ионов щелочноземельных металлов и лантана при переходе в кубоктаэдрическую координацию в перовскитах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Резницкий Л.А.* // Кристаллоэнергетика оксидов. М.: Диалог-МГУ, 2000. 171 с.
2. *Ramakrishnan P.A., Varadaraji U.V., Berry F.J.* // Mater. Lett. 1999. V. 38. № 2. P. 396.
3. Термические константы веществ. Справочник в 10 вып. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд. ВИНИТИ, 1965–1982.
4. *Maignan A., Raveau B., Martin C. et al.* // J. Sol. State Chem. 1999. V. 144. № 1. P. 224.
5. *Nakagawa T.* // J. Phys. Soc. Japan. 1968. V. 24. P. 806.
6. *Patterson F.K., Moeller C.W., Ward R.* // Inorg. Chem. 1963. V. 2. № 2. P. 196.
7. *Garcia-Landa B., Ritter C., Ibarra M.R. et al.* // Sol. State Commun. 1999. V. 110. № 8. P. 435.
8. *Inoue I.H., Goto O., Makino H. et al.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. № 8. P. 4372.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2300–2301

ХРОНИКА

ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ ГРЯЗНОВ (1922–2001)



19 мая 2001 г. скончался Владимир Михайлович Грязнов – выдающийся ученый в области физической химии, академик РАН, главный редактор "Журнала физической химии".

Владимир Михайлович родился 17 июля 1922 г. в Москве. После окончания в 1939 г. средней школы он поступил на Химический факультет МГУ. В 1941 г. В.М. Грязнов служил в истребительном батальоне. После демобилизации в 1941–1942 г. он работал в стеклодувной мастерской, делал ампулы для противотанковых зажигательных бутылок и возобновил учебу на Химическом факультете, который окончил в 1944 г.

В 1944 г. В.М. Грязнов был принят в аспирантуру МГУ. Кандидатская диссертация, защищенная им в 1948 г., была высоко оценена оппонентами: академиком А.А. Баландиным, профессором А.Н. Рубинштейном и Ученым советом Химического факультета МГУ. В 1950 г. В.М. Грязнов был утвержден в звании доцента. В этот период он работал под руководством профессора А.В. Фроста. В 1949 г. В.М. Грязновым совместно с А.В. Фростом опубликована монография "Статистические методы расчета термодинамических величин", которая сыграла большую роль в развитии статистических методов химической термодинамики в нашей стране.

В 50-х годах В.М. Грязнов совместно с аспирантами и студентами проводит исследования адсорбции и катализа на пленках металлов с использованием методов электропроводности и спектров поглощения. Впервые в СССР был получен ИК-спектр углеводорода, адсорбированного на пленке палладия (Доклад на Гордоновской конференции, г. Мэриленд, США, 1958 г.).

В 1962 г. В.М. Грязнов организовал и возглавил кафедру физической и коллоидной химии Российского университета дружбы народов. В том же году на Химическом факультете МГУ он защитил докторскую диссертацию, в которой был установлен механизм реакции диспропорционирования водорода в циклогексене (реакция Н.Д. Зелинского).

Значительные успехи В.М. Грязновым и его сотрудниками были достигнуты при изучении сопряжения реакций на мембранных катализаторах (палладий и его сплавы); в 1972 г. им (совместно с Л.К. Ивановой, В.С. Смирновым и А.П. Мищенко) был получен диплом на открытие. Было исследовано большое число различных реакций на мембранных катализаторах и разработаны многочисленные варианты мембранных катализаторов, на которые были выданы патенты. В совместной работе с В.И. Шимулисом и В.Д. Ягодовским была изучена каталитическая активность двумерного пара металлов и в 1987 г. получен диплом на открытие свойства двумерного пара металлов катализировать реакции органических соединений. В 80–90-е годы под руководством В.М. Грязнова изучались на мембранных и других типах катализаторов важные в экологическом отношении реакции.

За разработку новых мембранных катализаторов и способов получения на них ценных продуктов, которые были защищены авторскими свидетельствами СССР, патентами Великобритании, Германии, Италии, США, Франции и Японии, в 1972 г. В.М. Грязнов награжден Золотой медалью ВДНХ СССР. О международном признании исследований В.М. Грязнова свидетельствуют его до-

клады на конгрессах по катализу в США (1972 г.), Великобритании (1976 г.) и Японии (1980 г.). На I Европейском конгрессе по катализу (Франция, 1993 г.) он был приглашен прочитать пленарную лекцию на впервые организованной сессии по катализу на мембранах.

В мае 1996 г. В.М. Грязнов выступал с докладом на семинаре Европейской комиссии ООН (Италия) по использованию мембран в химической промышленности, а в сентябре 1996 г. организовал в Москве II Международную конференцию по катализу в мембранных реакторах с участием ведущих ученых Бельгии, Великобритании, Венгрии, Германии, Греции, Дании, Италии, Нидерландов, России, США, Франции и Японии.

В 1981 г. при кафедре физической и коллоидной химии РУДН была создана Проблемная научно-исследовательская лаборатория под научным руководством Владимира Михайловича, в которой были проведены плодотворные исследования прикладного характера, удостоенные различных наград. В частности, совместно с Ю.М. Серовым и С.Ф. Гижевским были разработаны высококачественные сенсоры водорода, метана и монооксида углерода.

С 1964 г. до последнего времени Владимир Михайлович руководил лабораторией катализа в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Совместно с Н.В. Ореховой им была опубликована монография "Катализ благородными металлами. Динамические особенности" (М.: Наука, 1989). В.М. Грязнов – автор 500 публикаций.

Заслуги В.М. Грязнова высоко оценены: в 1981 г. он был избран членом-корреспондентом АН СССР, а в 1990 г. – действительным членом Академии наук, В.М. Грязнов был также избран почетным членом Международной академии наук высшей школы и Академии творчества. В.М. Грязнов был награжден орденами и многочисленными академическими наградами.

С 1962 г. в течение 39 лет В.М. Грязнов руководил кафедрой физической и коллоидной химии РУДН, читал лекции по курсу физической химии и нескольким специальным курсам. Под его руководством 28 аспирантов защитили диссертации, пять преподавателей кафедры защитили докторские диссертации, у четырех из них он был научным консультантом. В.М. Грязнов был прекрасным лектором, пользовавшимся уважением студентов. Он читал лекции в университетах Великобритании, ГДР, Египта, Кении, США, ФРГ, Японии.

Около 20 лет В.М. Грязнов являлся главным редактором "Журнала физической химии", он был также членом редколлегий журнала "Нефтехимия" и международных журналов "Catalysis Letter" и "Catalysis Today".

Российская и мировая наука понесла тяжелую утрату, ушел из жизни не только замечательный ученый и педагог, но и человек, обладавший высокими душевными и нравственными качествами.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2001, том 75, № 12, с. 2302–2303

ХРОНИКА

ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА ЛЬВА АЛЕКСАНДРОВИЧА НИКОЛАЕВА



23 апреля 2001 г. в возрасте 88 лет скончался профессор кафедры химии Московского государственного университета путей сообщения (МИИТ) Лев Александрович Николаев.

Известный ученый, прекрасный лектор, умный и интересный человек, Лев Александрович был уважаем и любим сотрудниками и студентами. Он интересно и понятно мог объяснить студентам самые трудные разделы курса химии. С удовольствием и изяществом сам показывал на лекциях опыты и буквально завораживал студентов.

Свою трудовую деятельность Л.А. Николаев начал в МИИТе в 1931 г. с должности лаборанта. Закончив экстерном Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, он стал работать лекционным ассистентом, потом ассистентом на кафедре химии МИИТа.

В 1941 г. Л.А. Николаев был призван в ряды Красной Армии и в качестве химика направлен на завод оборонного значения. Работая на заводе, в 1942 г. он защитил кандидатскую диссертацию. В 1948 г. Л.А. Николаев защитил докторскую диссертацию, получив степень доктора химических наук, в 1949 г. был утвержден в звании профессора.

В 1948–1974 гг. Л.А. Николаев заведует кафедрой химии МИИТа, с осени 1974 по 1982 г. – кафедрой физической и органической химии 2-го Московского медицинского института, с 1983 по 1987 г. он – снова заведующий кафедрой химии МИИТа и далее работает на кафедре профессором. На протяжении ряда лет профессор Л.А. Николаев состоял членом Ученого Совета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Более 30 лет Л.А. Николаев был ответственным секретарем "Журнала физической химии" АН СССР. Обаяние, интеллигентность, эрудиция, такт, присущие ему, в полной мере могли оценить авторы, члены редколлегии и сотрудники редакции.

Л.А. Николаев – известный ученый, специалист в области катализа. Им был открыт новый вид катализа – катализ координационными соединениями. Занимаясь моделированием особо активных биокатализаторов, Л.А. Николаев открыл закономерности, связывающие строение активного центра с величиной каталитической активности. Результаты исследований по синтезу аминокислот, фотокаталитическому окислению, особенностям колебательного механизма комплексных катализаторов публиковались в журналах АН СССР, монографиях, докладывались на всесоюзных и международных конференциях. Профессором Л.А. Николаевым написано около 200 оригинальных статей и 30 книг, в том числе учебников для вузов. Его книги переведены на французский язык – "Физико-химические основы биологических систем", "Современная химия", на японский – "Катализ в природе и промышленности", на английский – "Химия Космоса".

Л.А. Николаев уделял большое внимание решению химических проблем железнодорожного транспорта, метрополитена. Под его руководством проводились обширные исследования состояния бетонных и тюбинговых тоннелей, процессов коррозии почвенными водами, блуждающими токами; были рекомендованы средства защиты.

Л.А. Николаевым разработаны и внедрены смеси, позволяющие быстро очистить поверхности электрических изоляторов линий высокого напряжения; были предложены средства для быстрой очистки колес, трубок маслоохладителей для снижения пенообразования в котловых водах и т.д.

За активную практическую помощь железнодорожному транспорту Л.А. Николаев был награжден знаком "Почетный железнодорожник". Правительство наградило Л.А. Николаева медалью "За доблестный труд".

Лев Александрович обладал большим чувством юмора, был разносторонне одаренным человеком. Он участвовал в научных дискуссиях по проблемам химии, интересовался философией, космической наукой, живописью, поэзией. Лев Александрович писал прекрасные стихи, поэмы, оды, а его пейзажи украшают дома многих родных и друзей.

Память о Льве Александровиче Николаеве навсегда останется в науке и людях – учениках, друзьях и всех, кто знал его.

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Редколлегия "Журнала физической химии" принимает в печать:

крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – "Электрохимия", "Кинетика и катализ", "Журнал структурной химии", "Высокомолекулярные соединения", "Коллоидный журнал" и др.);

краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

Письма в редакцию

Методы и техника физико-химических исследований

Дискуссии

Хроника

Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением следующих правил.

Статьи должны быть тщательно отредактированы и оформлены. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 11 страниц машинописного текста. При наборе на компьютере следует использовать шрифт № 14 с полуторным интервалом. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисуночные подписи и 5 рисунков (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка, 3 рисунка по объему приравниваются к странице текста).

Объем рукописей, направляемых в раздел "Краткие сообщения", не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи (один из них обязательно первый). В конце статьи ставятся подписи авторов.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество с указанием почтового адреса с индексом и домашним и служебным телефонами). Следует приложить идентичную электронную версию статьи (дискету) в формате Microsoft Word (любая версия). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов переводятся на русский язык и публикуются в русской и английской версиях журнала. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

Порядок выплаты авторского гонорара по "Журналу физической химии"

1. Выплаты гонорара в долларах США производятся через 3 месяца после выхода номера журнала по адресу: Москва, ул. Профсоюзная, д. 90, 1 этаж, телефон: 333-44-25. Время работы: ежедневно кроме выходных с 10:30 до 16:00. Перерыв с 12:00 до 13:00.
2. Коллективу авторов желательно выделить одного из них для начисления на его имя всего гонорара (необходимо сообщить об этом в редакцию при возвращении корректуры, указать Имя и Отчество полностью).
3. При получении гонораров необходимо иметь при себе паспорт.
4. Гонорар можно получать по доверенности.

Сдано в набор 22.06.2001 г. Подписано к печати 15.10.2001 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 9.9 тыс. Уч.-изд. л. 25.1 Бум. л. 12.0
Тираж 413 экз. Зак. 2702

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредители: Российская академия наук,
Отделение общей и технической химии РАН

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6
Налоговая льгота – общероссийский классификатор продукции ОК-005-93, том 2; 952000 – журналы