

Том 77, Номер 5

ISSN 0044-4537

Май 2003



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ 77 № 5 2003 Май

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

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

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
e-mail: belenkina@mtu-net.ru

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

СОДЕРЖАНИЕ

Том 77, номер 5, 2003

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Расчет свойств алкильных монорадикалов с учетом их конформационного состава <i>Д. Ю. Нилов, Д. В. Соколов, В. М. Смоляков, М. Н. Поляков</i>	775
Стандартные энтальпии образования водных растворов L-валина и продуктов его диссоциации <i>О. Ю. Зеленин, Л. А. Кочергина</i>	780
Стандартные энтальпии образования иминодиянтарной кислоты и продуктов ее диссоциации <i>Л. А. Кочергина, В. В. Черников, Д. В. Филиппов, Л. Е. Лапишина</i>	783
Неравновесная термодинамика кристаллизации–плавления ионных расплавов <i>Л. А. Битюцкая, Е. С. Машкина, И. Ю. Бутусов</i>	787
Термодинамические свойства циклогексильных эфиров в состоянии идеального газа <i>Е. В. Павлечко, Д. Г. Зайцев, Г. Я. Кабо, А. В. Блохин</i>	791
Термодинамические свойства кристаллического пентанатрий цирконий трис(фосфата) <i>В. И. Петьков, К. В. Кирьянов, Е. А. Асабина</i>	797
Энтальпии растворения глицина в смесях <i>n</i> -пропанол–вода и <i>изо</i> -пропанол–вода при 298.15 К <i>В. И. Смирнов, В. Г. Баделин</i>	803

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Влияние дисперсности алюминия на кинетику восстановления ионов железа(III) в водных растворах в присутствии хлорид-анионов <i>А. Ф. Дресвянников, М. Е. Колпаков</i>	807
Генерирование озono-гидроксильной смеси в коронном электрическом разряде <i>Н. А. Аристова, И. М. Пискарев</i>	813
Молекулярно-массовые распределения продуктов синтеза Фишера–Тропша при росте цепи C–C-связей на двух типах центров <i>М. Н. Якубович</i>	817
Каталитическая полимеризация этилена на цирконийгидридных центрах, стабилизированных на поверхности SiO ₂ <i>Л. Ю. Устынюк, Д. В. Беседин, В. В. Лунин, Ю. А. Устынюк</i>	823
Кинетика и механизм реакций озона с модельными соединениями лигнина в водных растворах <i>Е. М. Бенько, М. Н. Бокова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин</i>	829

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Структурная релаксация и вязкоупругие свойства растворов электролитов <i>С. Одинаев, А. Додарбеков</i>	835
Температурные осцилляции растворимости и взаимодействие гелия с ионами в катионодефектных кристаллах бромида калия <i>А. Я. Купряжкин, А. Г. Дудоров, К. А. Некрасов</i>	841
Протолитические равновесия в водных растворах дитиолов <i>Р. Н. Утегулов</i>	846
Реологические свойства разбавленных растворов фиброина натурального шелка в оксиде N-метилморфолина <i>Н. П. Новоселов, Е. С. Сашина</i>	852

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

О различии весовых множителей для σ - и π -электронов при расчетах межатомных взаимодействий

А. М. Долгонос

856

Некоторые соотношения между полными энергиями углеводородных молекул, кластеров углерода и их изоструктурными аналогами со связями В-N

И. В. Станкевич, Е. Г. Гальперн, Р. Сэто

860

Квантово-химический анализ влияния π -сопряженных катионов на устойчивость диодгалогенид-анионов

С. С. Симолян, М. С. Черновьянц, М. Е. Клецкий

866

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Динамические характеристики адсорбата в узких цилиндрических порах

Ю. К. Товбин, Е. Е. Гвоздева, Д. В. Еремич

878

Особенности упаковки молекул в процессах реорганизации мономолекулярных пленок амфифильных соединений на твердой поверхности

Г. К. Жавнерко, К. А. Жавнерко, В. Е. Агабеков, М. О. Галлямов, И. В. Яминский

884

Адсорбция ионов свинца(II) и кадмия(II) на поверхности нитроцеллюлозной мембраны, модифицированной денатурированной дезоксирибонуклеиновой кислотой

С. С. Бабкина, Н. А. Улахович, Ю. И. Зявкина, Е. Н. Моисеева

890

Метод количественного анализа спектров температурно-программированной десорбции

В. П. Шкилев

895

Адсорбция желчных кислот на поверхности высокодисперсного кремнезема

Н. Н. Власова, Л. А. Белякова, Л. П. Головкова, А. А. Свеженцова, Н. Г. Стукалина

902

Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов переходных металлов различными ионными формами карбоксильного катионита

П. Ю. Колобов, В. Д. Копылова, А. Н. Амелин

906

Взаимодействие каликсаренсодержащих полимеров с растворами гидроксида аммония

Е. В. Остапова, О. Г. Альтишулер, Л. А. Сапожникова, Г. Н. Альтишулер

909

Сорбция Va^{2+} сетчатым полимером на основе С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена

Г. Н. Альтишулер, Н. В. Мальшенко

914

Хемосорбция ионов М(II) (М = Co, Ni, Zn, Cd) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) меди(II)

О. В. Михайлов, Т. Б. Татаринцева, В. А. Колгина

917

Моделирование адсорбции метана в углеродных порах разных сечений

А. А. Ванин, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская

921

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Закономерности сорбции и хроматографические характеристики удерживания *n*-алканов и изопропанола на полиэлектролитных комплексах хитозана и полиакриловой кислоты

Т. А. Котельникова, М. А. Смирнов, Е. П. Агеев

928

Формирование восходящих внутренних градиентов рН в капиллярной жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой

А. В. Иванов, А. Б. Тессман, А. В. Пирогов

934

Галламно-обменный метод разделения щелочных металлов

И. А. Тихомиров, А. А. Орлов, Д. Г. Видяев

939

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Термодинамика взаимодействия тимина с аминокислотами в воде
П. В. Лапшев, О. В. Куликов, И. В. Терехова 943
-

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Коэффициенты взаимной диффузии и термодиффузии компонентов
бинарной смеси двумерного газа
М. В. Вигдорович 946
-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Расчет термодинамических функций жидких
n-алкилэтаноатов и их бинарных смесей с *n*-бутанолом
Ю. К. Сунцов, Г. Ю. Харченко 951
- Термодинамические свойства ураносиликата цезия
Н. В. Карякин, Г. Н. Черноруков, А. С. Бондарева 955
-

ХРОНИКА

- Член-корреспонденту РАН Л. А. Грибову – 70 лет 959
-
- К сведению читателей и авторов 960
-

Contents

Vol. 77, No. 5, 2003

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- Calculations of the Properties of Alkyl Monoradicals Taking into Account Their Conformational Composition
D. Yu. Nilov, D. V. Sokolov, V. M. Smolyakov, and M. N. Polyakov 775
- The Standard Enthalpies of Formation of Aqueous Solutions of L-Valine and the Products of Its Dissociation
O. Yu. Zelenin and L. A. Kochergina 780
- The Standard Enthalpies of Formation of Iminodisuccinic Acid and the Products of Its Dissociation
L. A. Kochergina, V. V. Chernikov, D. V. Filippov, and L. E. Lapshina 783
- Nonequilibrium Thermodynamics of Crystallization–Fusion of Ionic Substances
L. A. Bityutskaya, E. S. Mashkina, and I. Yu. Butusov 787
- The Thermodynamic Properties of Cyclohexyl Esters in the Ideal Gas State
E. V. Pavlechko, D. G. Zaitsev, G. Ya. Kabo, and A. V. Blokhin 791
- The Thermodynamic Properties of Crystalline Pentasodium Zirconium tris(Phosphate)
V. I. Pet'kov, K. V. Kir'yanov, and E. A. Asabina 797
- The Enthalpy of Solution of Glycine in *n*-Propanol–Water and *iso*-Propanol–Water Mixtures at 298.15 K
V. I. Smirnov and V. G. Badelin 803
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- The Influence of Aluminum Dispersity on the Kinetics of Reduction of Iron(III) Ions in Aqueous Solutions in the Presence of Chloride Anions
A. F. Dresvyannikov and M. E. Kolpakov 807
- The Generation of an Ozone–Hydroxyl Mixture
N. A. Aristova and I. M. Piskarev 813
- Molecular-Weight Distributions of Fischer–Tropsch Synthesis Products when Chains of C–C Bonds Grow on Centers of Two Types
M. N. Yakubovich 817
- Catalytic Polymerization of Ethylene on Zirconium Hydride Centers Stabilized on the Surface of SiO₂
L. Yu. Ustynyuk, D. V. Besedin, V. V. Lunin, and Yu. A. Ustynyuk 823
- The Kinetics and Mechanism of Ozone Reactions with Compounds Modeling Lignin in Aqueous Solutions
E. M. Ben'ko, M. N. Bokova, A. N. Pryakhin, and V. V. Lunin 829
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- Structural Relaxation and Viscoelastic Properties of Electrolyte Solutions
S. Odinaev and A. Dodarbekov 835
- Temperature-Induced Oscillations of Helium Solubility and Interaction of Helium with Ions in Potassium Bromide Crystals with Cationic Defects
A. Ya. Kupryazhkin, A. G. Dudorov, and K. A. Nekrasov 841
- Protolytic Equilibria in Aqueous Solutions of Dithiols
R. N. Utegulov 846

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

On the Difference of Weight Factors for σ and π Electrons in Calculations
of Interatomic Interactions

A. M. Dolgonosov

856

Relations between the Total Energies of Hydrocarbon Molecules
and Carbon Clusters and Their Isostructural Analogues with B–N Bonds

I. V. Stankevich, E. G. Gal'pern, and R. Seto

860

A Quantum-Chemical Analysis of the Influence of π -Conjugated Cations
on the Stability of Diiodohalide Anions

S. S. Simonyan, M. S. Chernov'yants, and M. E. Kletsii

866

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

The Dynamic Characteristics of an Adsorbate in Narrow Cylindrical Pores

Yu. K. Tovbin, E. E. Gvozdeva, and D. V. Eremich

878

Specific Features of Molecular Packing in Processes of Reorganization
of Monomolecular Films of Amphiphilic Compounds on a Solid Surface

*G. K. Zhavnerko, K. A. Zhavnerko, V. E. Agabekov,
M. O. Gallyamov, and I. V. Yaminskii*

884

Adsorption of Lead(II) Cadmium(II) Ions on the Surface
of a Cellulose Membrane Modified with Denaturated Deoxyribonucleic Acid

S. S. Babkina, N. A. Ulakhovich, Yu. I. Zyavkina, and E. N. Moiseeva

890

A Method of Quantitative Analysis of Temperature-Programmed Desorption Spectra

V. P. Shkilev

895

Adsorption of Cholic Acids on the Highly Dispersed Silica Surface

*N. N. Vlasova, L. A. Belyakova, L. P. Golovkova,
A. A. Svezhentsova, and N. G. Stukalina*

902

A Microcalorimetric Study of the Sorption of Transition Metal Ions
on a Carboxylic Cationite in Various Ionic Forms

P. Yu. Kolobov, V. D. Kopylova, and A. N. Amelin

906

Interactions of Calixarene-Containing Polymers with Aqueous Ammonia

E. V. Ostapova, O. G. Al'tshuler, L. A. Sapozhnikova, and G. N. Al'tshuler

909

Sorption of Ba^{2+} at a Network Polymer Based on C-Tetraphenylcalix[4]resorcinarene

G. N. Al'tshuler and N. V. Malysenko

914

Chemisorption of M(II) Ions (M = Co, Ni, Zn, and Cd)
by Gelatin-Immobilized Copper(II) Hexacyanoferrate(II)

O. V. Mikhailov, T. B. Tatarintseva, and V. A. Kolgina

917

Simulation of Methane Adsorption in Carbon Pores with Various Cross Sections

A. A. Vanin, E. M. Piotrovskaya, and E. N. Brodskaya

921

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Characteristics of Sorption and Chromatographic Retention of *n*-Alkanes
and Isopropanol on Polyelectrolyte Complexes of Chitosan and Polyacrylic Acid

T. A. Kotelnikova, M. A. Smirnov, and E. P. Ageev

928

Formation of Ascending Internal pH Gradients in Capillary Liquid Chromatography
with Free Stationary Phase

A. V. Ivanov, A. B. Tessman, and A. V. Pirogov

934

Gallam-Exchange Separation of Alkali Metals

I. A. Tikhomirov, A. A. Orlov, and D. G. Vidyayev

939

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Thermodynamics of the Interaction of Thymine with Amino Acids in Water

P. V. Lapshev, O. V. Kulikov, and I. V. Terekhova

943

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Interdiffusion and Thermal Diffusion Coefficients for the Components
of Binary Two-Dimensional Gas Mixtures

M. V. Vigdorovich

946

SHORT COMMUNICATIONS

Calculation of Thermodynamic Functions of Liquid *n*-Alkyl Acetates
and Their Binary Mixtures with *n*-Butanol

Yu. K. Suntsov and G. Yu. Kharchenko

951

Thermodynamic Properties of Cesium Uranosilicate

N. V. Karyakin, G. N. Chernorukov, and A. S. Bondareva

955

CHRONICLE

Lev Aleksandrovich Gribov (On His 70th Birthday)

959

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.19 + 541.57

РАСЧЕТ СВОЙСТВ АЛКИЛЬНЫХ МОНОРАДИКАЛОВ
С УЧЕТОМ ИХ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТАВА

© 2003 г. Д. Ю. Нилов, Д. В. Соколов, В. М. Смоляков, М. Н. Поляков

Тверской государственной университет

Поступила в редакцию 12.03.2002 г.

Развита методика оценки свойств алкильных монорадикалов с параметрами, учитывающими внутреннее вращение вокруг С–С-связей. Предложены формулы для количественного определения мольных долей $\alpha_{ij}^{(l)}$ конформеров радикала, проведены численные расчеты энтальпий образования $\Delta_f H^\circ(R)$ свободных алкильных радикалов.

В настоящей работе развит метод Е.А. Смоленского [1, 2] для построения аддитивных схем оценки свойств алкильных монорадикалов с включением в расчетную схему параметров, определяющих конформационный состав молекулы радикала. Для расчета разности между энтальпией образования радикала $\Delta_f H^\circ(R)$ и энтальпией $\Delta_f H^\circ(RH)$, соответствующей его алкану, запишем

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(R) - \Delta_f H^\circ(RH) = \\ = \sum_{r=0}^2 (n_r x_r + m_r y_r) - \sum_{r=0}^2 k_r z_r, \end{aligned} \quad (1)$$

где x_r , y_r и z_r – эффективные вклады в $\Delta_f H^\circ(R)$, n_r – число атомов С, удаленных от радикального центра С* на r атомов С в молекуле; m_r – число атомов С, удаленных от С–С*-связи на r атомов С в радикале, а k_r – число атомов С, удаленных от С–С*-связи на r атомов С в соответствующем алкане ($k_r = m_r$).

С учетом линейных зависимостей выражение (1) для практических расчетов $\Delta_f H^\circ(R)$ радикалов без учета их конформационного состава будет иметь вид

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(R) - \Delta_f H^\circ(RH) = \\ = n_0 x_0 + n_1 x_1 + n_2 x_2 + m_1 y_1 + m_2 y_2. \end{aligned} \quad (2)$$

Для учета влияния поворотной изомерии [2] на свойство P радикалов выделим шесть типов связи $C_i^* - C_j$ с “шахматным” (*транс*-, *гош*-) расположением атомов С и Н в пространстве (см. табл. 1). Из 18 вращательных состояний, соответствующи-

щих связям $C_1^* - C_2$, $C_1^* - C_3$, $C_2^* - C_2$, $C_2^* - C_3$, $C_3^* - C_2$, $C_3^* - C_3$, различимы 14. Вклады x_2 , y_2 и z_2 в конформерах монорадикалов распадаются на x_2^t , x_2^g , y_2^t , y_2^g , z_2^t , z_2^g , причем конформационные составы радикала и соответствующего алкана различны ($m_r^t \neq k_r^t$; $m_r^g \neq k_r^g$). Тогда (1) запишется в виде

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(R) - \Delta_f H^\circ(RH) = n_0 x_0 + n_1 x_1 + \\ + n_2^t x_2^t + n_2^g x_2^g + m_0 y_0 + m_1 y_1 + \\ + m_2^t y_2^t + m_2^g y_2^g - k_0 z_0 - k_1 z_1 - k_2^t z_2^t - k_2^g z_2^g. \end{aligned} \quad (3)$$

С учетом линейных зависимостей формула (3) для расчета $\Delta_f H^\circ(R)$ радикала переписывается в виде

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(R) - \Delta_f H^\circ(RH) = n_0 x_0 + n_1 x_1 + n_2^t x_2^t + \\ + n_2^g x_2^g + m_1 y_1 + m_2^t y_2^t + m_2^g y_2^g + k z, \end{aligned} \quad (4)$$

где x_0 , x_1 , x_2^t , x_2^g , y_1 , y_2^t , y_2^g – эмпирические параметры, $z = -z_2^g = -3.347$ кДж/моль – разность энергий *транс*- и *гош*-взаимодействий атомов С у связи С–С в алкане [3–6], а n_0 , n_1 , n_2^t , n_2^g , m_1 , m_2^t , m_2^g , $k = k_2^g$ – их числа.

Доля $\alpha_{ij}^{(l)}(R)$ каждого вращательного состояния по связи $C_i^* - C_j$ в конформере радикала (см. табл. 1) вычисляется по разности энтальпий конформаций для этой связи

$$\alpha_{ij}^{(l)}(R) = \exp\left(\frac{Xg_{ij}^{(l)} \Delta x + Rg_{ij}^{(l)} \Delta y}{RT}\right) / \sum_q \exp\left(\frac{Xg_{ij}^{(q)} \Delta x + Rg_{ij}^{(q)} \Delta y}{RT}\right), \quad (5)$$

Таблица 1. Вращательные состояния “шахматных” конформаций и их доли в поворотной-равновесной смеси алкильных монорадикалов

Проекция Ньюмена	Параметры	Проекция Ньюмена	Параметры	Проекция Ньюмена	Параметры
	$\alpha_{12}^{(1)}(R) = 0.95$ $\alpha_{12}^{(1)}(RH) = 0.33$		$\alpha_{12}^{(2)}(R) = 0.03$ $\alpha_{12}^{(2)}(RH) = 0.33$		$\alpha_{12}^{(3)}(R) = 0.03$ $\alpha_{12}^{(3)}(RH) = 0.33$
	$\alpha_{13}^{(1)}(R) = 0.49$ $\alpha_{13}^{(1)}(RH) = 0.33$		$\alpha_{13}^{(2)}(R) = 0.49$ $\alpha_{13}^{(2)}(RH) = 0.33$		$\alpha_{13}^{(3)}(R) = 0.01$ $\alpha_{13}^{(3)}(RH) = 0.33$
	$\alpha_{22}^{(1)}(R) = 0.62$ $\alpha_{22}^{(1)}(RH) = 0.17$		$\alpha_{22}^{(2)}(R) = 0.37$ $\alpha_{22}^{(2)}(RH) = 0.66$		$\alpha_{22}^{(3)}(R) = 0.02$ $\alpha_{22}^{(3)}(RH) = 0.17$
	$\alpha_{23}^{(1)}(R) = 0.04$ $\alpha_{23}^{(1)}(RH) = 0.11$		$\alpha_{23}^{(2)}(R) = 0.93$ $\alpha_{23}^{(2)}(RH) = 0.44$		$\alpha_{23}^{(3)}(R) = 0.02$ $\alpha_{23}^{(3)}(RH) = 0.44$
	$\alpha_{32}^{(1)}(R) = 0.45$ $\alpha_{32}^{(1)}(RH) = 0.11$		$\alpha_{32}^{(2)}(R) = 0.27$ $\alpha_{32}^{(2)}(RH) = 0.44$		$\alpha_{32}^{(3)}(R) = 0.27$ $\alpha_{32}^{(3)}(RH) = 0.44$
	$\alpha_{33}^{(1)}(R) = 0.38$ $\alpha_{33}^{(1)}(RH) = 0.17$		$\alpha_{33}^{(2)}(R) = 0.38$ $\alpha_{33}^{(2)}(RH) = 0.17$		$\alpha_{33}^{(3)}(R) = 0.23$ $\alpha_{33}^{(3)}(RH) = 0.66$

где $Xg_{ij}^{(l)}$ – число *гош*-взаимодействий заместителей R...* в *l*-м вращательном состоянии связи $C_i^* - C_j$; $Rg_{ij}^{(l)}$ – число *гош*-взаимодействий заместителей R...R в *l*-м вращательном состоянии

связи $C_i^* - C_j$; $\Delta x = x_2^t - x_2^g$; $\Delta y = y_2^t - y_2^g$.

Аналогично вычисляется $\alpha_{ij}^{(l)}(RH)$ – доля *l*-го вращательного состояния связи $C_i^* - C_j$ в конформере алкана:

$$\alpha_{ij}^{(l)}(\text{RH}) = \exp\left(\frac{Rg_{ij}^{(l)}z}{RT}\right) / \sum_q \exp\left(\frac{Rg_{ij}^{(q)}z}{RT}\right). \quad (6)$$

Величина k вычисляется по формуле

$$k = \sum n_{ij} \sum_{l=1}^3 Rg_{ij}^{(l)} \alpha_{ij}^{(l)}(\text{RH}). \quad (7)$$

Здесь n_{ij} – число связей $C_i^* - C_j$ в радикале.

Коэффициенты формулы (4) $n_{ij}^t, n_{ij}^g, m_{ij}^t, m_{ij}^g$ для радикала вычисляются аналогичным образом

$$n_{ij}^t = \sum n_{ij} \sum_{l=1}^3 Xt_{ij}^{(l)} \alpha_{ij}^{(l)}(\text{R}) \quad (8)$$

($Xt_{ij}^{(l)}$ – число *транс*-взаимодействий заместителей $R...^*$ в l -м вращательном состоянии связи $C_i^* - C_j$);

$$n_{ij}^g = \sum n_{ij} \sum_{l=1}^3 Xg_{ij}^{(l)} \alpha_{ij}^{(l)}(\text{R}), \quad (9)$$

$$m_{ij}^t = \sum n_{ij} \sum_{l=1}^3 Rt_{ij}^{(l)} \alpha_{ij}^{(l)}(\text{R}) \quad (10)$$

($Rt_{ij}^{(l)}$ – число *транс*-взаимодействий заместителей $R...R$ в l -м вращательном состоянии связи $C_i^* - C_j$),

$$m_{ij}^g = \sum n_{ij} \sum_{l=1}^3 Rg_{ij}^{(l)} \alpha_{ij}^{(l)}(\text{R}). \quad (11)$$

Числовые значения параметров схемы (2) для оценки $\Delta_f H^\circ(\text{R})$ алкильных монорадикалов¹ без учета их конформационного состава, найденные методом наименьших квадратов (МНК) приведены в табл. 2. Там же приведены статистические характеристики результатов расчета.

Параметры формулы (4) $x_0, x_1, x_2^t, y_1, y_2^t$, приведенные в табл. 2, определялись МНК при заданных значениях $\Delta x, \Delta y$ и z по экспериментальным значениям $\Delta_f H^\circ(\text{R})$ для 24 алкильных монорадикалов [9–12]. При расчете $\Delta_f H^\circ(\text{R})$ по (4) мы варьировали дисперсию по Δx и Δy , а значение z было принято [3–6] равным -3.347 кДж/моль. Минимум дисперсии соответствует значениям (в кДж/моль): $\Delta x = -9.009, \Delta y = -7.739$.

¹ Другие модели для оценки свойств свободных радикалов можно найти в работах [7, 8].

Таблица 2. Значения (кДж/моль) постоянных уравнений (2) и (4) для расчета стандартных энтальпий образования $\Delta_f H^\circ(\text{R})$ алкильных монорадикалов

Параметр (2)	Значение	Параметр (4)	Значение
x_0	214.664	x_0	215.901
x_1	-24.561	x_1	-21.623
x_2	0.707	x_2^t	-5.539
y_1	11.282	x_2^g	3.469
y_2	-3.541	y_1	7.307
		y_2^t	-9.327
		y_2^g	-1.588
		z	-3.347
Статистические характеристики			
N	24	N	24
r	0.9451	r	0.9554
D	15.51	D	12.67
D_A	19.59	D_A	17.88
$ \epsilon $	3.28	$ \epsilon $	3.00
ϵ_{\max}	7.37(н-С ₄ H ₉)	ϵ_{\max}	8.99(н-С ₄ H ₉)

Обозначения: N – число использованных экспериментальных данных, r – коэффициент корреляции, D – дисперсия, D_A – дисперсия адекватности, $|\epsilon|$ – среднее абсолютное отклонение, ϵ_{\max} – максимальное отклонение в выборке.

Доли различных конформеров $\alpha_{ij}^{(l)}$, найденные по (5) и (6) с использованием полученных значений $\Delta x, \Delta y$ и z , приведены в табл. 1.

В табл. 3 приведены экспериментальные и рассчитанные по (2) и (4) значения $\Delta_f H^\circ(\text{R})$ с 95%-ным доверительным интервалом. Из табл. 2 и 3 видно, что среднее абсолютное отклонение $|\epsilon|$ расчета по (4) от экспериментальных значений $\Delta_f H^\circ(\text{R})$ алкильных монорадикалов с учетом их конформационных особенностей составляет 3.00 кДж/моль, а среднеквадратическое отклонение $s = 3.56$ кДж/моль.

При сравнении результатов расчета $\Delta H^\circ(298 \text{ K}, \text{r})$ по схемам (2) и (4) F -фактор равен 1.10. Следовательно, на 95%-ном уровне значимости нет достаточных математических оснований отвергать предположение о том, что конформационный состав не влияет на величину $\Delta_f H^\circ(\text{R})$ (т.е. разные конформеры радикалов имеют равные энтальпии, $\Delta x = 0, \Delta y = 0$). Однако данное предположение, на наш взгляд, не является обоснованным. При расчетах все опытные данные предполагаются равноточными² и независимыми.

² Чтобы исключить влияние “неравноточности” опытных данных, каждую строку матрицы коэффициентов схемы и значение свойства необходимо умножить на коэффициент $k = [D_{\text{схемы}} / (D_{\text{схемы}} + D_{\text{опыта}})]^{1/2}$. Полагая, что $D_{\text{схемы}} \gg D_{\text{опыта}}$, получаем $k \rightarrow 1$.

Таблица 3. Экспериментальные и рассчитанные по формулам (2) и (4) стандартные энтальпии образования свободных радикалов ($\Delta_f H^\circ(R)$, кДж/моль)

Радикал	Опыт	(2)	(4)
CH ₃	142.3 ± 4.2 [9, 11]	139.8 ± 12.4	141.1 ± 12.3
C ₂ H ₅	107.5 ± 4.2 [9, 11]	105.4 ± 10.2	109.6 ± 10.7
<i>n</i> -C ₃ H ₇	87.9 ± 8.4 [9, 11]	86.9 ± 9.6	85.3 ± 9.5
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	73.6 ± 4.2 [9, 11]	72.9 ± 10.5	76.1 ± 10.6
<i>n</i> -C ₄ H ₉	71.1 ± 8.4 [9, 11]	63.7 ± 9.6	62.1 ± 9.5
<i>втор</i> -C ₄ H ₉	50.2 ± 4.2 [9, 11]	46.9 ± 9.7	47.5 ± 9.5
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	56.9 ± 8.4 [9, 11]	55.9 ± 10.0	56.7 ± 9.7
<i>трет</i> -C ₄ H ₉	37.7 ± 4.2 [9, 11]	39.2 ± 11.8	37.4 ± 12.2
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	38.1 [9, 11]	43.9 ± 9.6	42.3 ± 9.5
<i>втор</i> -C ₅ H ₁₁	24.7 [9, 11]	27.1 ± 9.7	27.7 ± 9.5
(C ₂ H ₅) ₂ CH	19.7 [9, 11]	24.3 ± 10.4	22.4 ± 10.2
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	32.2 [9, 11]	36.6 ± 9.6	35.0 ± 9.5
<i>изо</i> -C ₃ H ₇ CHCH ₃	16.7 [9, 11]	17.0 ± 10.4	17.1 ± 12.0
<i>трет</i> -C ₅ H ₁₁	16.3 [9, 11]	14.3 ± 10.4	14.5 ± 10.2
<i>втор</i> -C ₄ H ₉ CH ₂	32.2 [9, 11]	37.3 ± 10.0	38.1 ± 9.7
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ CH ₂	30.1 ± 4.2 [9, 11]	23.7 ± 11.4	27.2 ± 11.6
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	25.1 [2]	23.8 ± 9.6	22.2 ± 9.5
<i>втор</i> -C ₆ H ₁₃	12.5 [10, 11]	7.0 ± 9.7	7.6 ± 9.5
<i>n</i> -C ₃ H ₇ CHC ₂ H ₅		4.1 ± 10.4	2.2 ± 10.2
<i>изо</i> -C ₆ H ₁₃		16.0 ± 9.6	14.4 ± 9.5
<i>изо</i> -C ₄ H ₉ CHCH ₃		-0.8 ± 9.7	-0.2 ± 9.5
<i>изо</i> -C ₃ H ₇ CHC ₂ H ₅		-6.4 ± 12.3	-8.9 ± 13.8
<i>трет</i> -C ₆ H ₁₃	-7.9 [10, 11]	-6.3 ± 10.4	-6.1 ± 10.2
<i>втор</i> -C ₅ H ₁₁ CH ₂		16.7 ± 10.0	17.6 ± 9.7
<i>втор</i> -C ₄ H ₉ CH ₂ CH ₂		18.7 ± 9.6	17.1 ± 9.5
<i>втор</i> -C ₄ H ₉ CHCH ₃		-0.9 ± 10.4	-0.8 ± 12.0
(C ₂ H ₅) ₂ CHCH ₂		19.4 ± 10.0	20.2 ± 9.7
(C ₂ H ₅) ₂ CCH ₃		-10.0 ± 13.2	-7.7 ± 15.3
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ CH ₂ CH ₂		4.7 ± 9.6	3.1 ± 9.5
<i>трет</i> -C ₄ H ₉ CHCH ₃		-17.8 ± 12.3	-10.5 ± 13.5
<i>трет</i> -C ₅ H ₁₁ CH ₂		6.1 ± 11.4	9.6 ± 11.6
<i>изо</i> -C ₃ H ₇ CH(CH ₃)CH ₂		13.2 ± 10.0	14.0 ± 9.7
<i>изо</i> -C ₃ H ₇ C(CH ₃) ₂		-16.2 ± 13.2	-13.4 ± 13.5
<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	4.2 [10, 11]	3.2 ± 9.6	1.5 ± 9.5
<i>втор</i> -C ₇ H ₁₅	-8.4 [10, 11]	-13.7 ± 9.7	-13.1 ± 9.5
<i>трет</i> -C ₇ H ₁₅	-27.6 [10, 11]	-26.2 ± 10.4	-26.0 ± 10.2
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	-23.8 [2, 12]	-17.8 ± 9.6	-19.4 ± 9.5
<i>n</i> -C ₉ H ₁₉	-44.4 [2, 12]	-38.2 ± 9.6	-39.8 ± 9.5

Предложенные в работе формулы могут быть полезны для приближенного расчета как энтальпий образования алкильных монорадикалов при равновесном конформационном составе, так и величин $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K, г})$ каждого конформера ради-

кала в отдельности. Однако для определения с достаточной точностью энтальпий образования отдельных конформеров радикала по схеме (4) недостаточно надежных экспериментальных данных по $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K, г})$ разветвленных радикалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смоленский Е.А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 2. С. 373.
2. Смоленский Е.А., Кочарова Л.В. // Там же. 1976. Т. 239. № 1. С. 135.
3. Мидзусима С. Строение молекул и внутреннее вращение / Под ред. В.М. Татевского. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 350 с.
4. Петров А.А. Химия алканов. М.: Наука, 1974. 224 с.
5. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В.Дж. Орвил-Томаса. М.: Мир, 1977.
6. Верещагин А.Н., Катаев В.Е., Бредихин А.А. и др. Конформационный анализ углеводородов и их производных. М.: Наука, 1990.
7. Смоляков В.М., Поляков М.Н., Талызин И.В., Самушкин В.Н. // Поверхностно-активные вещества. Тверь: ТГУ, 1991. С. 134–141.
8. Смоляков В.М., Папулов Ю.Г., Левин В.П. Термодинамические расчеты. Тверь: ТГУ, 1991. 78 с.
9. Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.
10. Lossing F.P., Maccoll Allan // Canad. J. Chem. 1976. V. 54. № 6. P. 990.
11. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Павлинов Л.И. и др. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 1. С. 1433.
12. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш. Термодинамика органических свободных радикалов. М.: Наука, 2001. 304 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ L-ВАЛИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ДИССОЦИИИ

© 2003 г. О. Ю. Зеленин, Л. А. Кочергина

Ивановский государственный химико-технологический университет

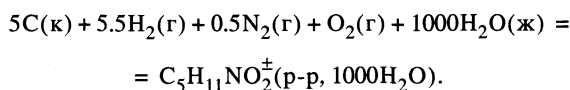
Поступила в редакцию 13.05.2002 г.

Определены тепловые эффекты растворения кристаллического L-валина в воде и в водных растворах гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования L-валина в гипотетическом недиссоциированном состоянии в водном растворе при конечных и бесконечном разведениях, а также стандартные энтальпии образования продуктов его диссоциации в водном растворе.

Настоящая работа является продолжением систематических исследований, проводимых с целью определения стандартных энтальпий образования водных растворов биологически активных соединений и продуктов их диссоциации¹. В качестве объекта термодинамического эксперимента выбран L-валин, принимающий активное участие во многих процессах жизнедеятельности.

Стандартная энтальпия образования кристаллической аминокислоты приводится в [1]: $\Delta_f H^\circ(\text{HV}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -628.9 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}$. В [2] калориметрическим методом измерены энтальпии растворения кристаллического D-валина в воде в интервале молярностей от 0.01 до 0.03 моль/кг при температуре 298.15 К. Авторы [2] отмечают, что

¹ Энтальпию образования раствора, содержащего 1 моль вещества А в *n* молях растворителя, можно определить как изменение энтальпии при образовании 1 моля растворенного вещества А из простых веществ, взятых в стехиометрическом соотношении при стандартных условиях и заданного количества растворителя, при этом энтальпии образования простых веществ и растворителя принимаются равными нулю. Например, в соответствии с данным определением величина $\Delta_f H^\circ(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2^\pm, \text{р-р}, 1000\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К})$ характеризует изменение энтальпии при образовании раствора, содержащего 1 моль цвиттер-иона L-валина ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2^\pm, \text{HV}^\pm$) и 1000 моль воды, из 5 моль кристаллического углерода, 5.5 моль газообразного водорода, 0.5 моль газообразного азота, 1 моль газообразного кислорода и 1000 моль жидкой воды при температуре 298.15 К и давлении $1.013 \times 10^5 \text{ Па}$:



Экспериментально величина $\Delta_f H^\circ(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2^\pm, \text{р-р}, 1000\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К})$ может быть найдена исходя из теплот растворения или разведения. Аналогичным образом могут быть определены стандартные энтальпии образования водных растворов катион-кислоты (H_2V^+) и аниона (V^-) L-валина.

тепловой эффект растворения аминокислоты не зависит от концентрации раствора и в пределах экспериментальной погрешности равен 2.13 кДж/моль .

Цель настоящей работы – определение тепловых эффектов растворения кристаллического L-валина в воде и в водных растворах гидроксида калия; расчет стандартных энтальпий образования этой аминокислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали препарат L-валина фирмы “Реахим” марки “х.ч.”. Перед использованием аминокислота была перекристаллизована из водно-этанольного раствора и высушена при 343 К до постоянной массы. Измерения теплот растворения кристаллического L-валина проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [3]. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 50.06 мл. Навески аминокислоты взвешивали на весах марки

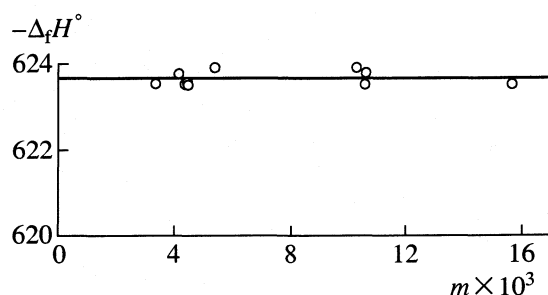


Рис. 1. Графическое определение стандартной энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ(\text{HV}^\pm, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст. с., гип. недис.}, 298.15 \text{ К}, \text{кДж/моль})$) L-валина в водном растворе.

Таблица 1. Тепловые эффекты растворения L-валина в воде при 298.15 К (кДж/моль) и стандартные энтальпии образования его водных растворов

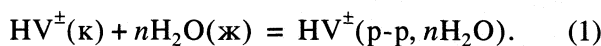
<i>q</i> , г	<i>m</i> × 10 ³	<i>h</i>	$\Delta_{\text{sol}}H$	$-\Delta_f H^\circ$
0.01970	3.359	16500	5.33	623.57
0.02440	4.161	13300	5.17	623.74
0.02570	4.382	12600	5.37	623.53
0.02600	4.433	12500	5.36	623.58
0.02640	4.502	12000	5.32	623.54
0.03170	5.405	10200	4.98	623.92
0.06015	10.26	5500	4.98	623.92
0.06185	10.55	5300	5.36	623.54
0.06220	10.61	5000	5.10	623.80
0.09160	15.62	3500	5.36	623.54

Обозначения: *q* – масса навески аминокислоты, г; *m* – моляльность раствора, моль HV[±]/1000 г H₂O; *h* – разведение, моль H₂O/моль HV[±]; $\Delta_f H^\circ \equiv \Delta_f H^\circ$ (HV[±], p-p, nH₂O, гип. недис., 298.15 К), кДж/моль.

ВЛР-200 с точностью 5 × 10⁻⁵ г. Бескарбонатный раствор KOH приготавливали из реактива марки “х.ч.” по обычной методике [4]. Экспериментальные данные представлены в табл. 1 и 2. Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0.95. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы RRSU [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс растворения L-валина в воде можно представить схемой



Стандартные энтальпии образования растворов L-валина при различных разведениях рассчитывали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HV}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HV}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ К}) + \\ &+ \Delta_{\text{sol}}H(\text{HV}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ К}), \end{aligned} \quad (2)$$

где $\Delta_f H^\circ(\text{HV}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ К})$ – стандартная энтальпия образования кристаллического L-валина; $\Delta_{\text{sol}}H(\text{HV}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ К})$ – теплота растворения аминокислоты в воде. Результаты расчета приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1 теплота образования L-валина в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависит от величины разведения, что неудивительно для столь больших разбавлений.

Таблица 2. Тепловые эффекты растворения L-валина в растворе KOH (*c*_{KOH}, моль/л) при 298.15 К (кДж/моль)

<i>q</i> , г	$-\Delta_{\text{sol}}H$	<i>q</i> , г	$-\Delta_{\text{sol}}H$
<i>c</i> _{KOH} = 0.00890		<i>c</i> _{KOH} = 0.01789	
0.02595	2.71	0.05200	2.58
0.02605	2.64	0.05215	2.59
0.02620	2.69	0.05294	2.63
<i>c</i> _{KOH} = 0.01335		<i>c</i> _{KOH} = 0.02226	
0.03855	2.60	0.06485	2.58
0.03915	2.57	0.06550	2.53
0.03935	2.65	0.06565	2.54

Энтальпии образования цвиттер-иона L-валина в гипотетическом недиссоциированном состоянии в водном растворе при конечных разведениях находили по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HV}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ К}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HV}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) + \\ &+ \alpha(\text{H}_2\text{V}^+)\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{H}_2\text{V}^+) - \alpha(\text{V}^-)\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{HV}^\pm), \end{aligned} \quad (3)$$

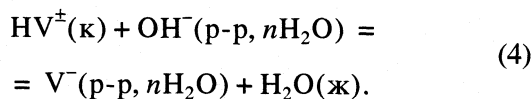
где $\alpha(\text{H}_2\text{V}^+)$, $\alpha(\text{V}^-)$ – доли частиц H₂V⁺, V⁻ соответственно; $\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{H}_2\text{V}^+)$, $\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{HV}^\pm)$ – тепловые эффекты ступенчатой диссоциации частиц H₂V⁺, HV[±] соответственно. Значения $\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{H}_2\text{V}^+)$ и $\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{HV}^\pm)$ определены ранее [6]. Расчет равновесного состава растворов показал, что суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части (3) не превышал 0.2 кДж/моль и практически не изменялся в исследуемой области концентраций.

Стандартные энтальпии образования L-валина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по (3), на нулевое значение моляльности раствора *m* (рис. 1).

В результате по методу наименьших квадратов найдена величина

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HV}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O ст. с.}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ К}) &= \\ &= -623.64 \pm 1.90 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Стандартную энтальпию образования частицы V⁻ в водном растворе определяли используя данные по теплоте растворения биолиганда в растворах KOH при соотношении эквивалентов не менее 1 : 2 (табл. 2). Процесс растворения L-валина в растворе KOH можно представить схемой



Расчет показал, что полнота протекания (4) составляла не менее 99.9%. Тепловой эффект (4) в стандартном состоянии найден экстраполяцией

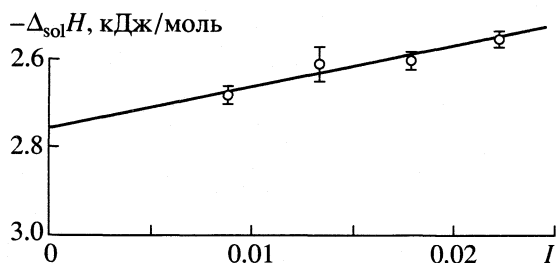


Рис. 2. Графическое определение эффекта растворения $HV^{\pm(k)}$ в растворе КОН при бесконечном разведении.

теплот растворения L-валина в водных растворах КОН при фиксированных значениях ионной силы на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром [7]

$$\Delta_r H - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta_r H^{\circ} + bI, \quad (5)$$

где $\Delta_r H$ и $\Delta_r H^{\circ}$ – тепловые эффекты реакции при конечном и нулевом значениях ионной силы раствора, Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ, $\Psi(I)$ – функция ионной силы, рассчитанная теоретически.

Поскольку в (4) величина $\Delta z^2 = 0$, тепловые эффекты растворения аминокислоты при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению

$$\Delta_r H_{(4)} = \Delta_r H_{(4)}^{\circ} + bI. \quad (6)$$

Результаты графической экстраполяции представлены на рис. 2.

Используя полученные величины $\Delta_r H_{(4)}^{\circ}$ и $\Delta_r H^{\circ}(\text{ОН}^-, \text{p-p, H}_2\text{O, ст. с., 298.15 K})$, $\Delta_r H^{\circ}(\text{H}_2\text{O, ж, 298.15 K})$, рекомендованные справочником [8], рассчитали стандартную энтальпию образования аниона V^-

$$\begin{aligned} \Delta_r H^{\circ}(V^-, \text{p-p, H}_2\text{O, ст. с., 298.15 K}) &= \\ &= \Delta_r H^{\circ}(HV^{\pm}, \text{к, 298.15 K}) + \\ &+ \Delta_r H^{\circ}(\text{ОН}^-, \text{p-p H}_2\text{O, ст. с., 298.15 K}) + \\ &+ \Delta_r H_{(4)}^{\circ} - \Delta_r H^{\circ}(\text{H}_2\text{O, ж, 298.15 K}). \end{aligned} \quad (7)$$

Таблица 3. Стандартные энтальпии образования L-валина и продуктов его ионизации в водном растворе (кДж/моль)

Частица	Состояние	$-\Delta_r H^{\circ}(298.15 \text{ K})$
HV^{\pm}	I	628.9 ± 1.9
	II	624.1 ± 1.9
H_2V^+	II	625.2 ± 1.9
V^-	III	575.8 ± 1.9

Обозначения: I – кристаллическое состояние, II – p-p, H_2O , ст. с., гип. недис.; III – p-p, H_2O , ст. с.

Подставляя численные значения получим:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^{\circ}(V^-, \text{p-p, H}_2\text{O, ст. с., 298.15 K}) &= -628.9 - \\ &- 230.04 - 2.70 + 285.84 = -575.8 \pm 1.9 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Стандартную энтальпию образования частицы HV^{\pm} рассчитали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_r H^{\circ}(HV^{\pm}, \text{p-p, H}_2\text{O, ст. с., гип. недис.,} \\ 298.15 \text{ K}) &= \Delta_r H^{\circ}(V^-, \text{p-p, H}_2\text{O, ст. с.,} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} 298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{dis}} H^{\circ}(HV^{\pm}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= -575.8 - 48.63 = -624.43 \pm 1.9 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Значение стандартной энтальпии образования цвиттер-иона аминокислоты в стандартном растворе в гипотетически недиссоциированном состоянии удовлетворительно согласуется с ранее полученной величиной по результатам определения теплот растворения кристаллического L-валина в воде. В качестве наиболее вероятной принята средневзвешенная величина по результатам двух независимых определений (табл. 3).

Стандартную энтальпию образования частицы H_2V^+ рассчитали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_r H^{\circ}(H_2V^+, \text{p-p, H}_2\text{O, ст. с., гип. недис.,} \\ 298.15 \text{ K}) &= \Delta_r H^{\circ}(HV^{\pm}, \text{p-p, H}_2\text{O, ст. с.,} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \text{гип. недис., 298.15 K}) - \Delta_{\text{dis}} H^{\circ}(H_2V^+, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= -624.07 - 0.55 = -625.2 \pm 1.9 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Значения стандартных энтальпий образования L-валина и продуктов его диссоциации в водном растворе (табл. 3) получены впервые. Они являются ключевыми величинами в термохимии изучаемого класса соединений и открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в системах с участием биополиганда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копнышев С.Б. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
2. Левушкин Д.А., Баделин В.Г., Крестов Г.А. // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 1993. Т. 36. № 3. С. 117.
3. Черников В.В. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
4. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР. 1962. С. 398.
5. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
6. Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А. // Журн. общ. химии. В печати.
7. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 200.
8. Термические константы веществ. Вып. III / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНТИ, 1965–1971.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИМИНОДИАНТАРНОЙ КИСЛОТЫ И ПРОДУКТОВ ЕЕ ДИССОЦИИИ

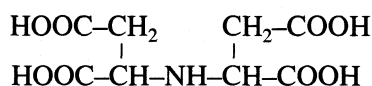
© 2003 г. Л. А. Кочергина, В. В. Черников, Д. В. Филиппов, Л. Е. Лапшина

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 15.05.2002 г.

Определены тепловые эффекты растворения иминодиантарной кислоты (H_4L) в воде и в растворах гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования кислоты H_4L и продуктов ее диссоциации из простых веществ.

Данные по стандартным термодинамическим характеристикам, свойствам комплексонов весьма немногочисленны, а для иминодиантарной кислоты



вообще отсутствуют. Цель настоящей работы – определение стандартных энтальпий образования кислоты H_4L и продуктов ее диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения H_4L в воде и водных растворах гидроксида калия при 298.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали иминодиантарную кислоту (H_4L) марки “х.ч.”, синтезированную в НИИ г. Тверь. Бескарбонатные растворы щелочи готовили по обычной методике из реактивов марки “х.ч.” [1]. Нитрат калия квалификации “х.ч.” дважды перекристаллизовывали [2] из бидистиллята.

Для расчета стандартной энтальпии образования кислоты H_4L и продуктов ее диссоциации в водном растворе измеряли теплоты растворения кристаллического комплексона в воде и в растворе гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом. Измерение теплот растворения кристаллической H_4L проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [3]. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 40.02 мл. Для калориметрических измерений использовали препарат $H_4L \cdot 0.5H_2O$. Чистоту комплексона проверяли методом потенциометрического титрования, содержание основного компонента составило 99.8%. Навеску кислоты взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 5×10^{-5} г.

Экспериментальные данные по тепловым эффектам растворения при различных разведениях представлены в табл. 1 и 2. Погрешность в величинах $\Delta_{\text{sol}}H$ оценивали как максимальное отклонение от среднего арифметического. Равновесный состав рассчитывали на персональном компьютере с использованием программы RRSU [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Стандартная энтальпия образования кристаллической кислоты H_4L , рассчитанная на основании энтальпии сгорания кристаллического комплексона, приведена в работе [5]: $\Delta_f H^\circ(H_4L \cdot H_2O, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -2039.1 \pm 1.0$ кДж/моль.

Теплоты сгорания авторы [5] измеряли в жидкостном калориметре типа В-08-МА с изотермической оболочкой и стационарной калориметрической бомбой. Энергетический эквивалент калориметра (8462.10 ± 2.60 кДж/моль) определяли путем сжигания бензойной кислоты марки К-1, синтезированной в ВНИИМ им. Д.И. Менделеева (г. Санкт-Петербург). Кислота аттестована на содержание основного вещества $99.995 \pm 0.001\%$ при доверительной вероятности 0.95. Значение теплоты сгорания бензойной кислоты принято равным 26460.44 ± 4.50 кДж/кг, при взвешивании в воздухе со стальными разновесами или 26434.40 ± 4.50 кДж/кг при приведении к вакууму.

Анализ продуктов реакции на CO_2 проводили по методике [6]. Метод основан на поглощении диоксида углерода аскаритом и определении количества CO_2 по увеличению массы адсорбента. Полученные величины достаточно надежны.

Растворение кристаллической H_4L в воде протекает по схеме:



Энтальпию образования комплексона в растворе при различных разведениях находили по уравнению:

Таблица 1. Тепловые эффекты (кДж/моль) растворения H_4L в воде и стандартные энтальпии образования кислоты из простых веществ в водном растворе при 298.15 К

№	q , г	$m \times 10^3$	$\Delta_{\text{sol}}H \pm 0.6$	n	$-\Delta_f H^\circ(\text{I}) \pm 1.17$	$-\Delta_f H^\circ(\text{II}) \pm 1.24$
1	0.00459	0.576	35.93	96400	1717.34	1721.64
2	0.00700	0.8785	35.35	63200	1717.92	1722.01
3	0.00831	1.042	35.83	53300	1717.44	1721.44
4	0.00930	1.167	35.81	47600	1717.46	1721.40
5	0.01120	1.406	35.26	39500	1718.06	1721.84
6	0.01460	1.832	35.39	30300	1717.88	1721.55
7	0.01690	2.115	35.23	26200	1718.04	1721.61
8	0.02030	2.548	36.21	21800	1717.06	1720.51
9	0.02750	3.451	35.02	16100	1718.25	1721.48
10	0.03400	4.267	36.54	13000	1717.73	1719.81
11	0.04000	5.020	35.84	11100	1717.43	1720.38

Обозначения: q – масса навески; m – концентрация H_4L , моль/1000 г H_2O ; n – число молей H_2O /моль H_4L ; I и II – соответственно (H_4L , р-р, $n\text{H}_2\text{O}$) и (H_4L , р-р, $n\text{H}_2\text{O}$, гип. недисс.).

Таблица 2. Тепловые эффекты (кДж/моль) растворения H_4L в растворе КОН при 298.15 К (M – масса H_4L)

I	[КОН], моль/л	M , г	$-\Delta_{\text{sol}}H$	$\Delta Z^2\Psi(I)$	$\Delta_{\text{sol}}H - \Delta Z^2\Psi(I)$
0.011	0.0107	0.0282	127090	520	
		0.0282	126820		
		0.0282	127350		
		$H_{\text{cp}} = -127090 \pm 0.27$			-127610
0.022	0.0222	0.0588	127820	700	
		0.0589	127300		
		0.0589	126780		
		$H_{\text{cp}} = -127300 \pm 0.52$			-128000
0.055	0.0555	0.1476	127320	1000	
		0.1478	127140		
		0.1479	127610		
		$H_{\text{cp}} = -127360 \pm 0.25$			-128360
0.072	0.0721	0.1918	127660	1100	
		0.198	128670		
		0.1919	127750		
		0.1920	128220		
		$H_{\text{cp}} = -128080 \pm 0.59$			-129180
0.078	0.0782	0.2068	127510	1110	
		0.2069	127560		
		0.2070	127310		
		$H_{\text{cp}} = -127460 \pm 0.15$			-128570

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_4\text{L}, \text{p-р}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{H}_4\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{к}, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f H_{(1)} - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (2)$$

$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = -285.83 \pm 0.04$ кДж/моль. Полученные величины приведены в табл. 1.

Стандартную энтальпию образования недиссоциированных молекул H_4L в гипотетическом недиссоциированном состоянии при конечном разведении вычисляли по уравнению:

При расчете использовали значения $\Delta_f H^\circ(\text{H}_4\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{к}, 298.15 \text{ K}) = -2039.1 \pm 1.0$ кДж/моль и

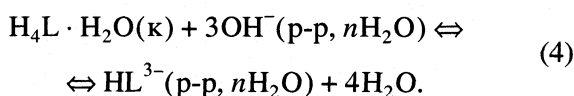
$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_4\text{L}, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_4\text{L}, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \alpha(\text{H}_3\text{L}^-)\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_3\text{L}^-) + \alpha(\text{H}_2\text{L}^{2-})[\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^{2-}) + \\ + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_3\text{L}^-)] + \alpha(\text{HL}^{3-})[\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{HL}^{3-}) + \\ + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^{2-}) + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_3\text{L}^-)] + \\ + \alpha(\text{L}^{4-})[\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{L}^{4-}) + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{HL}^{3-}) + \\ + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^{2-}) + \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_3\text{L}^-)], \end{aligned} \quad (3)$$

где $\alpha(\text{H}_3\text{L}^-)$, $\alpha(\text{H}_2\text{L}^{2-})$, $\alpha(\text{HL}^{3-})$, $\alpha(\text{L}^{4-})$ – доли частиц H_3L^- , H_2L^{2-} , HL^{3-} и L^{4-} , $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_3\text{L}^-)$, $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^{2-})$, $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{HL}^{3-})$, $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{L}^{4-})$ – изменение энтальпии в процессах последовательного протонирования L^{4-} . Эти значения определены ранее в нашей лаборатории [3]. Пятым членом правой части уравнения можно пренебречь, сумма второго, третьего и четвертого членов правой части уравнения не превышала 4.3 кДж/моль.

Равновесный состав системы рассчитывали на персональном компьютере с использованием программы RRSU [4]. Пересчет термодинамических констант диссоциации на фиксированные значения ионной силы выполняли по уравнению Девис [7].

Стандартную энтальпию образования H_4L в гипотетическом недиссоциированном состоянии находили экстраполяцией величин, полученных с помощью уравнения (3), на нулевое значение моляльности раствора. В результате графической экстраполяции по МНК найдена величина $\Delta_f H^\circ(\text{H}_4\text{L}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = -1722.07 \pm 2.00$ кДж/моль.

Стандартную энтальпию образования частицы H_4L в состоянии гип. недисс. рассчитывали также на основании результатов измерений теплот растворения комплексона в растворах щелочи различной концентрации:



Полученные значения $\Delta_{\text{sol}} H$ обрабатывали на основе уравнения с одним индивидуальным параметром [8]:

$$\Delta_r H_{(4)} - \Delta Z^2 \Psi(I) = \Delta_r H_{(4)}^\circ + bI. \quad (5)$$

По тепловому эффекту $\Delta_r H_{(4)}^\circ = -127.43 \pm 1.30$ кДж/моль и данным справочника [9] рассчитывали стандартную энтальпию образования частицы HL^{3-} :

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^{3-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_4\text{L} \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{к}, 298.15 \text{ K}) + \\ + 3\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_r H_{(4)}^\circ(298.15 \text{ K}) - 4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -1713.33 \pm 1.67 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (6)$$

Таблица 3. Стандартные энтальпии (кДж/моль) образования иминодиантарной кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе при 298.15 K

Частица	$-\Delta_f H^\circ$
H_4L (крист.)	2039.10 ± 1.00
H_4L (p-p, H_2O , гип. недисс.)	1721.19 ± 1.91
H_3L^- (p-p, H_2O , гип. недисс.)	1716.21 ± 1.71
H_2L^{2-} (p-p, H_2O , гип. недисс.)	1715.29 ± 1.70
HL^{3-} (p-p, H_2O , гип. недисс.)	1713.33 ± 1.67
L^{4-} (p-p, H_2O)	1687.41 ± 1.71

Стандартную энтальпию образования частицы H_4L (p-p, H_2O , гип. недисс.) находили по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_4\text{L}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, \\ 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, \\ 298.15 \text{ K}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ - \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{H}_4\text{L}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -1720.56 \pm 1.78 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (7)$$

Стандартные энтальпии образования ионов рассчитывали по формулам:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{L}^{2-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^{3-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ - \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^{2-}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -1715.29 \pm 1.70 \text{ кДж/моль}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{L}^{2-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ - \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{H}_3\text{L}^-, 298.15 \text{ K}) = \\ = -1716.21 \pm 1.71 \text{ кДж/моль}, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{L}^{4-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^{3-}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) - \\ - \Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{HL}^{3-}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -1687.41 \pm 1.71 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь $\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{HL}^{3-})$, $\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^{2-})$, $\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{H}_3\text{L}^-)$, $\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{H}_4\text{L})$ – стандартные энтальпии ступенчатой диссоциации иминодиантарной кислоты в водном растворе. Они равны по абсолютной величине и противоположны по знаку ступенчатым теплотам протонирования аниона кислоты, т.е. $\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{HL}^{3-}) = -\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{L}^{4-})$ [3].

Стандартные энтальпии образования недиссоциированных молекул H_4L , найденные двумя независимыми путями, в пределах погрешности согласуются между собой, поэтому в качестве наиболее вероятного значения принимали среднее взвешенное (табл. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
2. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 217.
3. 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, 1988. С. 161.
4. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск, 1985. С. 219–226.
5. Копнышев С.Б., Бородин В.А. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 63. № 10. С. 2843.
6. Rossini F.D. Experimental thermochemistry / Ed. by F.D. Rossini. N. Y.; L.: Wiley, 1956. Ch. 1.
7. Davies C.W. // J. Chem. Soc. 1983. P. 2093–2095.
8. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 320.
9. Термические константы веществ. Вып. III / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНТИ, 1965–1971.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536:543.2

НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ–
ПЛАВЛЕНИЯ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ

© 2003 г. Л. А. Битюцкая, Е. С. Машкина, И. Ю. Бутусов

Воронежский государственный университет

E-mail: phme22-3@main.vsu.ru

Поступила в редакцию 16.05.2002 г.

Методом цифрового дифференциально-термического анализа изучена кинетика плавления–кристаллизации ионных кристаллов KCl, предварительно обработанных импульсным магнитным полем ($H \sim 10^6$ А/м). Обнаружено латентное изменение не только неравновесных параметров переходных процессов при плавлении и кристаллизации, но и фундаментальных – энтальпии плавления и кристаллизации, что свидетельствует об индуцировании особого неравновесного состояния в немагнитных кристаллах. Установлено, что резкое уменьшение энтальпии плавления–кристаллизации после воздействия магнитного поля приводит к релаксационному процессу – эффекту посткристаллизации, проявляющемуся как длинновременной флуктуационный выброс теплоты диссипации.

Уже в первых теоретических работах Я.И. Френкеля [1] указывалось на определяющую роль самосогласованных кооперативных процессов в области предплавления. При изучении кинетики плавления кристаллических веществ с различным типом химической связи при непрерывном нагревании методом дифференциально-термического анализа (ДТА) выше и ниже точки плавления T_m нами обнаружены отличные от плавления кооперативные переходные эффекты [2]. Эти эффекты рассматриваются как новый класс фазовых переходов, характеризующих реальное плавление [3].

Основными отличительными признаками переходных процессов пред- и постплавления как неравновесных фазовых переходов являются: экзотермический характер; скачкообразность начала и конца эффектов; длительный температурно-временной интервал; низкочастотные флуктуации теплоты диссипации; стационарность; неравновесность и необратимость. Эти процессы характеризуются системой экспериментально обнаруживаемых термодинамических параметров J . Как неравновесные фазовые переходы они чувствительны к изменяющимся внешним условиям таким, как скорость нагрева [4], внешние полевые воздействия.

Существует большое количество работ, посвященных изучению влияния электрических и магнитных полей на реальную структуру и физические свойства ионных кристаллов. Обнаружен целый ряд макроскопических спин-зависимых эффектов, таких как магнитопластический [5, 6], возникновение люминесценции [7], изменение механических свойств. Эти явления носят неравновесный характер и сохраняются даже при длительных отжигах при высоких температурах. В работе [8]

изучалось влияние импульсного магнитного поля (ИМП) на преципитацию кислорода в монокристаллическом кремнии, происходящую по типу фазового перехода I рода.

Таким образом, возникли предпосылки для изучения влияния магнитного поля на реальный процесс плавления–кристаллизации, включающий как переходные процессы, так и собственно эффекты плавления и кристаллизации.

Цель настоящей работы – исследование кинетики плавления–кристаллизации ионных кристаллов KCl, предварительно обработанных ИМП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетика плавления–кристаллизации KCl изучалась методом цифрового ДТА как описано в [2–4]. Термографирование проводилось в кварцевых сосудах Степанова, откачанных до 10^{-4} мм рт.ст. при скорости нагревания $v = 5$ К/мин, в качестве датчика использовались Pt–Pt/Rh (10%)-термопары. В эксперименте использовался кристаллический KCl с навесками 2 г марки “х.ч.”, дважды подвергнутый перекристаллизации.

Магнитное поле напряженностью $H \sim 10^6$ А/м создавалось с помощью соленоида [9]; форма импульсов – полусинусоидальная с длительностью 30 мкс и частотой следования 50 Гц; время воздействия $t \sim 30$ с. Обработка ИМП проводилась при комнатной температуре. Между измерениями образцы, обработанные ИМП, хранились при комнатной температуре.

Для всех образцов перед воздействием ИМП контролировались исходные параметры плавления и кристаллизации в динамических режимах при скорости нагревания $v = 5$ К/мин.

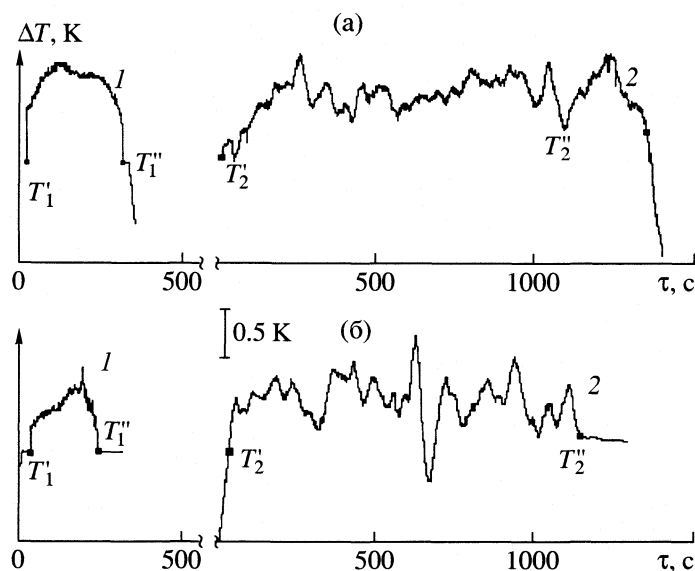


Рис. 1. Кривые ДТА переходных процессов при плавлении KCl ($m = 2$ г, $v = 5$ К/мин): а – предплавление, б – постплавление; 1 – до воздействия, 2 – через 72 ч после воздействия ИМП ($H \sim 10^6$ А/м); а: $T_1' = 1006.2$, $T_1'' = 1043.3$, $T_2' = 927.6$, $T_2'' = 1044.3$ К; б: $T_1' = 1080.6$, $T_1'' = 1101.1$, $T_2' = 1087.8$, $T_2'' = 1185.3$ К.

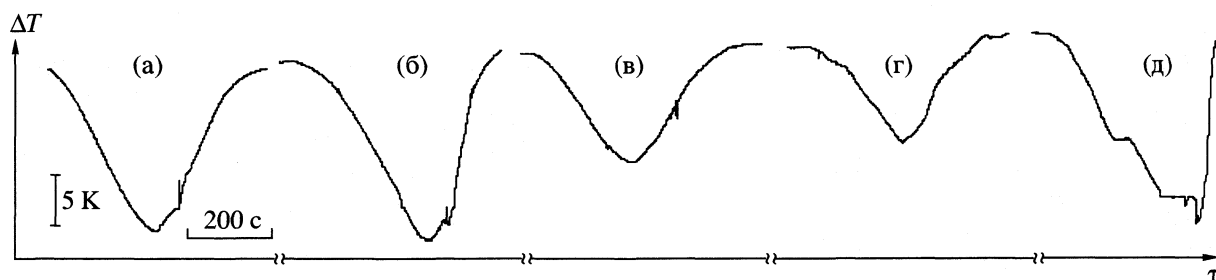


Рис. 2. Эволюция формы и площади пиков плавления KCl после воздействия ИМП ($H \sim 10^6$ А/м) на исходный кристалл (а), через 24 (б), 48 ч (в), 72 (г) и 96 ч (д); $\Delta H_H/\Delta H_{m0} = 0.9$ (б, д), 0.45(в) и 0.4(г).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При термографировании индуцированное ИМП состояние контролировалось для серии независимых образцов через 24, 48, 72 и 96 ч после воздействия. Обнаружено, что воздействие ИМП носит латентный характер и имеет максимальное проявление через 72 ч.

Для переходных процессов пред- и постплавления KCl по сравнению с исходным значительно увеличивается температурно-временной интервал, размывается скачок теплового импульса, изменяется частотный спектр флуктуаций теплоты диссипации. Характерные кривые ДТА пред- и постплавления KCl через 72 ч после воздействия ИМП в сравнении с исходным приведены на рис. 1. Как видно, переходные возбужденные состояния предплавления после обработки ИМП возникают при температуре начала предплавления в среднем на 70–100 К ниже, чем для исходного образца, пе-

реходные возбужденные состояния постплавления возникают при температуре начала постплавления на 7–10 К выше, чем для образца до обработки ИМП. Флуктуации теплоты диссипации становятся более неоднородными, увеличивается их амплитуда.

Изменение площади и формы пиков плавления KCl в зависимости от времени хранения исходного образца представлено на рис. 2. Изменение площади пика кристаллизации образцов, обработанных ИМП (s_H), определялось относительно исходного (s_0): $s_H/s_0 = \Delta H_H/\Delta H_{m0}$, где ΔH_{m0} – энтальпия плавления, ΔH_H – энтальпия плавления после обработки ИМП. Расчет площади пика проводился методом трапеций. Через 48 ч после воздействия ИМП происходит значительное понижение энтальпии плавления, а через 72 ч отношение $\Delta H_H/\Delta H_{m0}$ достигает экстремума и составляет для условий нашего эксперимента ~ 0.4 . Релаксация

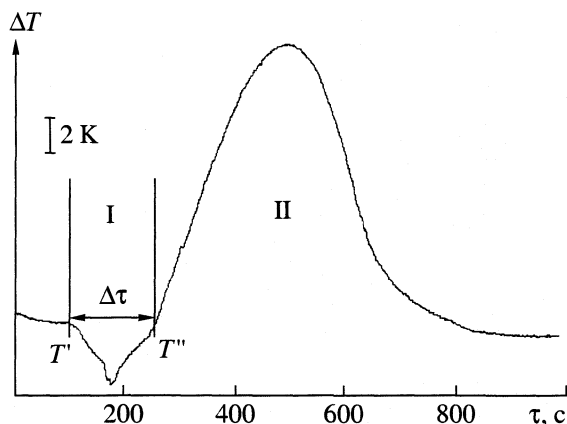


Рис. 3. Кривая ДТА процесса кристаллизации исходного образца KCl ($v = 5$ К/мин); I – предкристаллизация, II – кристаллизация, $T' = 1063.2$, $T'' = 1042.5$ К.

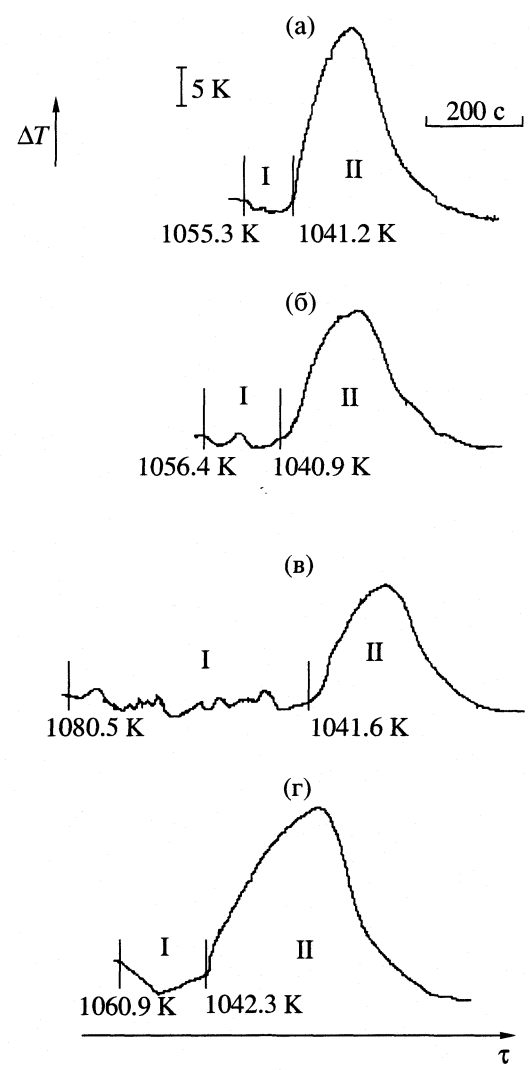


Рис. 4. Эволюция эффектов предкристаллизации (I) и кристаллизации (II) KCl после воздействия ИМП ($H \sim 10^6$ А/м) через 24(а), 48 (б), 72 (в) и 96 (г); $\Delta H_H/\Delta H_{s0} = 0.94$ (а), 0.45 (б), 0.4 (в) и 0.96 (г).

энтальпии плавления к исходному состоянию происходит через 96 ч после воздействия, но при этом форма пика становится сложной.

Исследование влияния ИМП на кинетику кристаллизации KCl проводилось в едином цикле с процессом плавления. Индуцирование и релаксация к исходному состоянию при кристаллизации KCl как и для плавления имеют латентный характер. При кристаллизации энтальпия изменяется симбатно энтальпии плавления с максимальным проявлением через 72 ч после воздействия ИМП ($\Delta H_H/\Delta H_{s0} \sim 0.4$). Таким образом, процесс плавления–кристаллизации ионных кристаллов KCl, предварительно обработанных ИМП, обратим. Это свидетельствует о термической устойчивости индуцированной ИМП мезофазы и сохранении “памяти” о воздействии ИМП и в расплаве.

Кроме того, изучались переходные процессы при кристаллизации. Процесс кристаллизации в динамическом режиме для изотропных кристаллических веществ имеет двухстадийный характер: предкристаллизация и кристаллизация [10]. Существование предкристаллизационных явлений в расплаве вблизи T_m подробно рассмотрено в [11]. На рис. 3 приведена характерная кривая ДТА кристаллизации исходного кристалла KCl, где область I – эндотермический эффект предкристаллизации область II – собственно экзотермический эффект кристаллизации. Фиксируемый нами предкристаллизационный эффект, по-видимому, отражает энтропийный процесс упорядочения расплава и характеризуется динамической системой параметров, как и эффекты пред- и постплавления: температурой начала предкристаллизации, температурой конца предкристаллизации, временным интервалом предкристаллизации, теплотой предкристаллизации. Эффект предкристаллизации для ионных кристаллов имеет одинаковые и характерные проявления для веществ с другим

типом химической связи – Ge, Cu, Sb [10]. Изменение параметров предкристаллизации и относительное изменение энтальпии кристаллизации в течение 96 ч показано на рис. 4.

Начиная с $T = 1005$ К, наблюдается неустойчивость, проявляющаяся как длинновременной флуктуационный выброс теплоты диссипации, заканчивающийся при комнатной температуре – эффект посткристаллизации (рис. 5, область III).

Кристаллическая структура KCl после воздействия ИМП контролировалась методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-4 с использованием фокусировки по Бреггу–Брентано при отфильтрованном K_{α} Co-излучении со средневзвешенной длиной волны $\lambda = 1.79021$ Å при режиме трубки 30 кВ, 20 мА. Определялись параметры решетки исходного образца KCl (a_0),

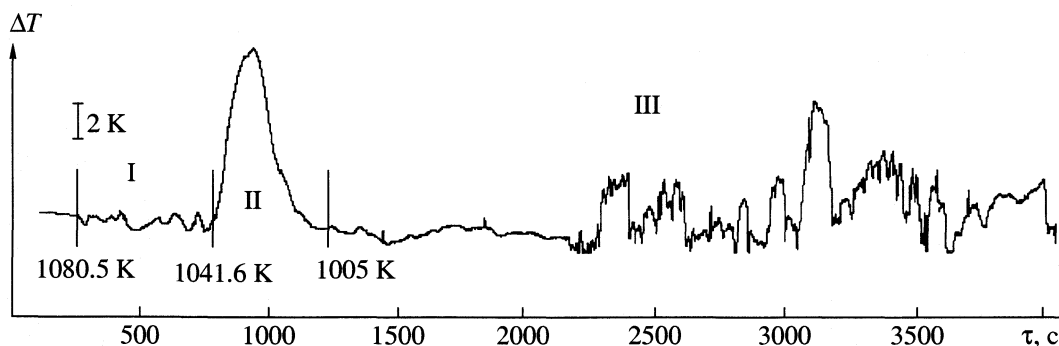


Рис. 5. Кривая ДТА процесса кристаллизации образца KCl через 72 ч после воздействия ИМП ($H \sim 10^6$ А/м, $v = 5$ К/мин): I – предкристаллизация; II – кристаллизация, III – посткристаллизация.

непосредственно после воздействия ИМП (a_1), через 72 (a_2) и 144 ч (a_3) после воздействия ИМП. Обнаружены слабая тенденция к уменьшению параметра решетки для образца через 72 ч после воздействия ИМП и релаксация к исходному в образце через 144 ч после воздействия до величины, близкой к первоначальному значению: $a_1 = 6.2936$ Å, $a_2 = 6.2930$ Å, $a_3 = 6.2937$ Å. Заметно изменяется интенсивность рефлексов. Так, наиболее интенсивный рефлекс (200) при съемке его через 72 ч после воздействия ИМП ослабевает в ~ 3 раза, а через 144 ч восстанавливает свою первоначальную интенсивность. При этом изменение интенсивности рефлексов коррелирует с изменением параметра решетки: резкое уменьшение интенсивности рефлекса (200) связано с уменьшением параметра решетки и усилением эффекта первичной экстинкции. Отметим, что радикальное изменение термодинамических параметров, выявленное при плавлении–кристаллизации, не связано с заметным изменением кристаллической структуры.

Таким образом, выявлены радикальные изменения термодинамических свойств в немагнитных ионных кристаллах при высокотемпературном плавлении после воздействия слабых ИМП. Кинетика плавления–кристаллизации, индуцированной магнитным полем мезофазы имеет следующие характерные проявления: латентность образования и релаксации; изменение параметров переходных процессов при плавлении и кристаллизации; радикальное уменьшение энтальпии плавления и кристаллизации при практически неизменной T_m ; эффект диссипативной посткристаллизации; сохранение “памяти” о воздействии ИМП после нагревания выше T_m .

Обнаруженная магниточувствительность неравновесных и фундаментальных термодинамических параметров при плавлении и кристаллизации, а также возникновение новых релаксационных эффектов при кратковременном воздействии слабыми ИМП ($\mu H < kT$, где μ – магнитный момент электрона или атома, k – постоянная Больцмана, T – температура) не может быть объяснена

с позиций классической термодинамики. Очевидно, при объяснении магнитных эффектов при фазовых переходах I рода должен использоваться подход, развитый в [12] – спиновая динамика, рассматривающая влияние спиновой эволюции в электронной и ядерной подсистемах на макроскопические процессы в молекулярных системах и конденсированных средах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32848).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. Л.: Химия, 1975. 592 с.
2. Bityutskaya L.A., Mashkina E.S. // Phase Transition. 2000. V. 71. P. 317.
3. Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 7. С. 1189.
4. Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 12. С. 57.
5. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Казакова О.Л. // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. № 2. С. 615.
6. Головин Ю.И., Моргунов Р.Б. // Там же. 1999. Т. 115. № 2. С. 605.
7. Головин Ю.И., Моргунов Р.Б., Баскаков А.А., Шмурак С.З. // ФТТ. 1999. Т. 41. В. 11. С. 1944.
8. Левин М.Н., Зон Б.А. // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. № 4. С. 1373.
9. Чечерников В.И. Магнитные измерения. М.: Изд-во МГУ, 1969. 386 с.
10. Битюцкая Л.А., Машкина Е.С. // Фракталы и прикладная синергетика. Матер. Первого Междисциплинарного семинара. М., 1999. С. 200.
11. Уббеллоде А. Расплавленное состояние вещества. М.: Мир, 1982. 376 с.
12. Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 115. В. 1. С. 3.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.66

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОГЕКСИЛОВЫХ ЭФИРОВ В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

© 2003 г. Е. В. Павлечко, Д. Г. Зайцев, Г. Я. Кабо, А. В. Блохин

Белорусский государственный университет, Минск

E-mail: kabo@bsu.by

Поступила в редакцию 24.05.2002 г.

По молекулярным и спектральным данным методом статистической термодинамики рассчитаны термодинамические свойства циклогексилформиата, циклогексилацетата, циклогексилпропионата, циклогексилбутирата и циклогексилвалерата в интервале от 100 до 1000 К. Геометрия и параметры внутреннего вращения в молекулах определены с помощью силового поля молекулярной механики ММ3. Проведен расчет и отнесение частот в колебательных спектрах соединений. Показано, что для циклогексилвалерата предположение о независимости вращения волчков является слишком грубым. Отмечено, что вычисленные значения энтропии газообразных циклогексилформиата, циклогексилацетата и циклогексилбутирата при 298.15 К хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными величинами.

Известно, что теплоемкость жидких органических веществ значительно выше, чем теплоемкость соответствующих кристаллов и газов [1]. Ранее мы предложили количественную интерпретацию $\Delta_{кр}^* C_p$ циклогексильных эфиров [1], основанную на результатах измерения теплоемкости в интервале от 5 до 300 К [2]. В [1] были оценены величины вкладов в $\Delta_{кр}^* C_p$ процессов изменения

равновесной концентрации дырок в жидкости и доли высокоэнергетических ориентаций молекул.

В настоящей работе по молекулярным и спектральным данным методом статистической термодинамики рассчитаны термодинамические свойства циклогексилформиата (ЦГФ), циклогексилацетата (ЦГА), циклогексилпропионата (ЦГП), циклогексилбутирата (ЦГБ) и циклогексилвалерата (ЦГВ) в состоянии идеального газа. Надежность рассчитанных значений термодинамичес-

Таблица 1. Термодинамические характеристики циклогексильных эфиров при 298.15 К

Характеристики	ЦГФ	ЦГА	ЦГП	ЦГБ	ЦГВ
$\Delta_0^{298} S_m^\circ$ (ж), Дж/(К моль)	275.5 ± 1.1	305.6 ± 1.1	–	376.8 ± 1.5	408.9 ± 1.6
$\Delta_{ж}^r H^\circ$, кДж/моль	49.27 ± 0.21	52.32 ± 0.15	55.90 ± 0.07	60.13 ± 0.20	63.72 ± 0.10
$\Delta_{ж}^r S$, Дж/(К моль)	165.3 ± 0.7	175.5 ± 0.5	187.5 ± 0.2	201.7 ± 0.7	213.7 ± 0.3
$p_{нас}$, Па	419*	158 ± 8[6]	68.2 ± 3.4	25.5 ± 1.3	8.38 ± 0.41
$-R \ln(p_{нас}/10^5 \text{ Па})$	45.5	53.6 ± 0.4	60.6 ± 0.4	68.8 ± 0.4	78.0 ± 0.4
$\Delta_{ж}^r S^\circ$, Дж/(К моль)	119.8 ± 1.1	121.9 ± 0.6	126.9 ± 0.5	132.8 ± 0.8	135.7 ± 0.5
S_m° (г), Дж/(К моль)	393.8 ± 1.5	427.4 ± 1.2	–	509.5 ± 1.4	544.6 ± 1.7
$S_{m,расч}^\circ$ (г), Дж/(К моль)	394.7	427.7	468.5	509.6	543.9
$C_{p,m}$ (ж), Дж/(К моль)	219.7 ± 1.0	245.4 ± 1.2	272**	300.7 ± 1.4	323.0 ± 1.6
$C_{p,m}$ (г), Дж/(К моль)	150.5	169.7	201.6	226.9	250.1
$-\Delta_{ж}^r C_p$, Дж/(К моль)	69.2	75.7	70	73.8	72.9

* Экстраполированное значение. ** Оценка.

Таблица 2. Параметры внутреннего вращения в молекулах циклогексильных эфиров (параметры потенциальных функций, Дж/моль)

Волчок	$I_r \times 10^{47}$, кг м ²	V_0	V_1	V_2	V_3
Циклогексилформат					
H(C=O)O-	64.71	8500	-6600	-2780	5400
H(C=O)-	20.21	37410	8270	-29140	
Циклогексилацетат					
Me(C=O)O-	65.63	9100	-7140	-2970	5710
Me(C=O)-	64.95	44420	20720	-23700	
Me-	5.34	880	0	0	880
Циклогексилпропионат					
Et(C=O)O-	90.38	9150	-7160	-3000	5760
Et(C=O)-	86.79	45830	20880	-24950	
Et-	61.39	6300	3200	-840	2260
Me-	5.29	6000	0	0	6000
Циклогексилбутират					
Pr(C=O)O-	81.55	9160	-7160	-3000	5770
Et(C=O)-	142.50	44470	20810	-23660	
Pr-	55.49	6100	3570	-560	1970
Et-	41.22	9190	3700	1380	6870
Me-	5.31	5650	0	0	5650
Циклогексилвалерат					
Bu(C=O)O-	97.02	41050	-27190	-34900	25800
Bu(C=O)-	165.29	44580	20790	-23790	
Bu-	109.31	15490	18760	9520	6240
Pr-	55.88	26870	34920	23130	15080
Et-	43.62	27030	34810	22970	15190
Me-	5.32	5640	0	0	5640

Таблица 3. Относительные энергии конформеров, образующихся при инверсии цикла

Соединение	ΔH , кДж/моль				
	e	a	A	B	C
ЦГФ	0	2.89	25.04	23.81	27.54
ЦГА	0	2.56	24.94	23.78	27.13
ЦГП	0	2.50	24.94	23.78	27.04
ЦГБ	0	2.47	24.91	23.78	27.00
ЦГВ	0	2.46	24.91	23.77	26.99

ких свойств подтверждена хорошим согласованием с экспериментальными величинами энтропии циклогексильных эфиров, полученным по результатам наших измерений теплоемкости в интервале от 5 до 300 К, энтальпий плавления [2] и приведенных в данной работе энтальпий испарения и давлений насыщенного пара.

Эфиры циклогексанола образуются в качестве побочных продуктов на стадии окисления циклогексана в производстве капролактама. На основе термодинамического анализа могут быть рекомендованы условия переработки побочных продуктов окисления циклогексана, обеспечивающие более высокий выход циклогексанола [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы циклогексильных эфиров синтезированы этерификацией циклогексанола соответствующими карбоновыми кислотами. В качестве катализатора использовали концентрированную серную или соляную кислоты. Полученные эфиры очищали дистилляцией на насадочной колонке эффективностью 10 теоретических тарелок при атмосферном (ЦГФ, ЦГА и ЦГП) и пониженном давлении (ЦГБ и ЦГВ). Чистота образцов по данным газожидкостной хроматографии составила 99.5 мас. % для ЦГВ и не менее 99.8 мас. % для остальных эфиров.

Энтальпии испарения определены в дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре типа Кальве МИД-200, оборудованном специальными калориметрическими ячейками, описанными ранее [4]. Калибровка калориметра осуществлялась по бензойной кислоте (К-1), нафталину и *n*-декану. Погрешность измерения энтальпии испарения не превышает ± 0.5 %. Давления насыщенного пара веществ измерены интегральным эффузионным методом Кнудсена. При расчете $P_{\text{нас}}$ учитывалось увеличение вероятности переноса вещества через мембрану вследствие неизотропности газа вблизи эффузионного отверстия [5].

ИК-спектры жидких ЦГФ и ЦГА от 450 до 75 см⁻¹ записаны на фурье-спектрометре ЛАФС-1000, а в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹ – на ИК-спектрометре Specord-75. Спектры КР от 4000 до 100 см⁻¹ получены на спектрометре Ramalog-4 с аргоновым лазером ($\lambda_B = 414.5$ нм).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальное определение энтропии циклогексильных эфиров

Термодинамические свойства циклогексильных эфиров в конденсированном состоянии определены ранее [2], значения энтропии жидких ЦГ эфиров при 298.15 К представлены в табл. 1. Калориметрические значения энтальпий испарения, определенные при 299–315 К, пересчитаны на 298.15 К с учетом средних теплоемкостей газов и жидкостей в соответствующих интервалах (табл. 1). Для ЦГП, ЦГБ и ЦГВ приведены значения давления пара по данным эффузионных измерений. Для ЦГФ и ЦГА давление пара при 298.15 К

Таблица 4. Волновые числа нормальных колебаний циклогексильных эфиров, см⁻¹

Циклогексилформиат									
120	200	240	340	380	410	440	480	535	745
760	815	845	880	905	930	930	1010	1030	1030
1050	1080	1130	1155	1190	1200	1220	1250	1270	1270
1310	1330	1350	1350	1375	1375	1375	1450	1450	1450
1450	1450	1715	2860	2860	2860	2860	2860	2920	2920
2920	2960	2960	2960	2960					
Циклогексилацетат									
110	220	230	300	350	350	440	460	480	550
625	655	800	800	840	840	880	905	930	970
1015	1030	1030	1050	1080	1130	1130	1155	1200	1230
1230	1245	1260	1260	1305	1335	1350	1350	1360	1380
1380	1445	1445	1445	1445	1445	1465	1465	1715	2860
2860	2860	2860	2860	2910	2940	2940	2940	2940	2940
2940	3030	3030							
Циклогексилпропионат									
94	177	243	244	293	322	348	453	469	497
561	621	678	780	791	817	828	840	885	909
931	958	1011	1035	1066	1069	1102	1104	1119	1134
1163	1186	1205	1234	1241	1261	1267	1270	1280	1317
1325	1344	1354	1386	1387	1399	1439	1440	1442	1443
1449	1457	1473	1483	1733	2849	2857	2857	2857	2858
2859	2900	2915	2921	2923	2924	2930	2930	2939	2984
2986									
Циклогексилбутират									
78	166	211	242	265	323	338	376	445	467
493	561	619	691	709	787	798	838	857	882
900	908	917	935	968	1026	1036	1060	1071	1095
1104	1112	1132	1165	1185	1203	1228	1232	1245	1251
1263	1278	1316	1320	1326	1347	1354	1355	1373	1387
1402	1429	1439	1440	1442	1444	1447	1449	1464	1481
1733	2848	2857	2857	2857	2857	2858	2859	2890	2915
2921	2922	2923	2924	2930	2931	2939	2984	2986	
Циклогексилвалерат									
61	133	196	229	248	288	322	338	404	448
466	500	562	620	690	705	786	797	809	838
855	883	895	907	930	951	962	1014	1036	1061
1071	1092	1100	1116	1121	1127	1158	1193	1205	1228
1234	1248	1255	1264	1275	1296	1300	1319	1323	1339
1345	1350	1372	1385	1388	1402	1439	1440	1440	1442
1443	1444	1447	1449	1463	1480	1733	2857	2857	2857
2858	2859	2882	2888	2896	2902	2903	2914	2921	2923
2923	2924	2930	2931	2939	2983	2985			

Таблица 5. Термодинамические свойства циклогексильных эфиров в состоянии идеального газа ($p^\circ = 10^5$ Па, $R = 8.31447$ Дж/(К моль))

T, К	$S_m^\circ(T) - S_m^\circ(0)$	$C_{p,m}$	$H_m^\circ(T) - H_m^\circ(0)$	$-(G_m^\circ(T) - H_m^\circ(0))$
	Дж/(К моль)		кДж/моль	
Циклогексилформиат				
100	284.4	69.24	4.832	23.61
200	344.2	107.1	13.67	55.17
298.15	394.7	150.5	26.23	91.45
300	395.7	151.4	26.51	92.19
400	446.0	201.0	44.14	134.3
500	495.9	246.8	66.58	181.4
600	544.5	285.9	93.27	233.4
700	591.1	318.3	123.5	290.2
800	635.4	345.0	156.7	351.5
900	677.3	367.1	192.4	417.2
1000	717.0	385.2	230.0	486.9
Циклогексилацетат				
100	302.9	80.08	5.608	24.68
200	370.7	120.7	15.62	58.51
298.15	427.7	169.7	29.79	97.72
300	428.7	170.8	30.10	98.51
400	485.4	225.8	49.94	144.2
500	541.3	276.4	75.10	195.6
600	595.7	319.7	105.0	252.4
700	647.8	356.1	138.8	314.6
800	697.4	386.6	176.0	381.9
900	744.4	412.1	216.0	454.0
1000	789.0	433.6	258.3	530.7
Циклогексилпропионат				
100	318.0	92.93	6.176	25.62
200	399.6	147.7	18.27	61.66
298.15	468.5	201.6	35.37	104.3
300	469.7	202.6	35.74	105.2
400	536.0	260.7	58.92	155.5
500	600.1	314.7	87.74	212.3
600	661.7	361.4	121.6	275.4
700	720.5	400.9	159.8	344.5
800	776.2	434.2	201.6	419.4
900	829.0	462.3	246.4	499.7
1000	879.0	485.9	293.9	585.1
Циклогексилбутират				
100	336.2	109.4	6.999	26.62
200	431.5	169.4	21.08	65.21
298.15	509.6	226.9	40.46	111.5
300	511.0	228.1	40.89	112.4
400	585.3	291.5	66.87	167.2
500	656.8	350.6	99.04	229.4
600	725.4	401.7	136.7	298.5
700	790.6	444.9	179.1	374.3
800	852.5	481.3	225.5	456.5
900	911.0	512.0	275.2	544.7
1000	966.3	538.0	327.7	638.6

Таблица 5. Окончание

T, К	$S_m^\circ(T) - S_m^\circ(0)$	$C_{p,m}$	$H_m^\circ(T) - H_m^\circ(0)$	$-(G_m^\circ(T) - H_m^\circ(0))$
	Дж/(К моль)		кДж/моль	
Циклогексилвалерат				
100	350.6	123.1	7.656	27.41
200	457.4	188.5	23.44	68.05
298.15	543.9	250.1	44.88	117.3
300	545.4	251.3	45.35	118.3
400	627.1	319.9	73.91	176.9
500	705.5	384.1	109.2	243.6
600	780.6	439.9	150.4	317.9
700	852.1	487.4	196.9	399.6
800	919.9	527.7	247.7	488.2
900	984.1	561.8	302.2	583.4
1000	1045	590.7	359.9	684.9

слишком велико для определения его данным методом. Поэтому для расчетов энтропии при 298.15 К использовано давление пара ЦГА, измеренное методом потока [6], а для ЦГФ – величина, экстраполированная на ~20 К по результатам кнудсенских измерений настоящей работы.

*Расчет термодинамических свойств
циклогексильных эфиров
в состоянии идеального газа*

Статистические расчеты термодинамических свойств ЦГ эфиров в состоянии идеального газа выполнены с использованием процедур и соотношений, приведенных в [7]. Для нахождения геометрии молекул, а также параметров внутреннего вращения использовано силовое поле молекулярной механики MM3(96) [8]. Расчеты выполнены в пакете программ TINKER [9]. Ранее нами был проведен конформационный анализ рассматриваемых соединений с использованием силового поля MM2 [10]. Применение более нового поля MM3 позволило достичь лучшего согласования экспериментальных и расчетных данных.

Число симметрии наиболее устойчивых конформеров всех рассматриваемых молекул равно 1. Наиболее устойчивыми являются конформеры типа “кресло” с экваториальным заместителем, при этом алкоксильный заместитель находится в скошенной конформации по отношению к аксиальному водороду. Произведения главных моментов инерции данных конформеров ЦГФ, ЦГА, ЦГП, ЦГБ и ЦГВ равны 196.59, 415.53, 847.65, 1780.2, $3474.5 \times 10^{-14} \text{ г}^3 \text{ см}^6$ соответственно.

Зависимости потенциальной энергии конформации от значения соответствующего двугранно-

го угла при вращении волчков аппроксимированы функциями вида

$$V(\varphi) = V_0 + V_1 \cos \varphi + V_2 \cos 2\varphi + V_3 \cos 3\varphi. \quad (1)$$

Параметры внутреннего вращения волчков представлены в табл. 2. В расчетах полагалось, что вращение волчков является независимым. Их вклад в термодинамические функции рассчитан по квантовым уровням энергии, соответствующим приведенным выше функциям, при этом волновые числа, отнесенные к торсионным колебаниям, исключены из полного набора волновых чисел. Приведенные моменты инерции при вращении волчков рассчитаны по способу, предложенному в [11].

Вклад инверсии цикла в термодинамические функции рассчитан как колебательный с поправкой на существование равновесной смеси конформеров. Для данных соединений, как и для других производных циклогексана, существуют два устойчивых конформера типа “кресло”, с экваториальным (е) и аксиальным (а) положением заместителя, а также три пары хиральных твист-конформеров А, В и С (табл. 3).

Для ЦГВ предположение о независимости вращения волчков является слишком грубым. Заместитель в циклогексановом кольце имеет достаточно длинную углеродную цепочку для проявления “pentane interference”. Чтобы учесть невозможность независимого вращения волчков, в расчете величины барьеров между *гош*-конформациями для волчков Et, Pr и барьеры между *анти*- и *гош*-конформациями волчка BuCOO были приняты равными 100 кДж/моль, а барьер между *гош*-конформациями при вращении Bu -волчка – 50 кДж/моль. Необходимо отметить, что данные величины барьеров являются эффективными величинами,

Таблица 6. Скачки теплоемкости $\Delta_{ж}^r C_p$ и их составляющие, Дж/(К моль)

Соединение	$-\Delta_{ж}^r C_p$	$-\Delta_{ж}^r C_p + R$	$\Delta_d C_p$	$\Delta_{ориент} C_p$
ЦГФ	69.2	77.5	37.6	39.9
ЦГА	75.7	84.0	42.6	41.4
ЦГП	70	78	43	35
ЦГБ	73.8	82.1	45.9	36.2
ЦГВ	72.9	81.2	47.6	33.6

позволяющими достичь согласования экспериментальных и расчетных данных.

Колебательные вклады в термодинамические функции эфиров найдены на основании частот, приведенных в табл. 4. Для расчета и отнесения частот использован пакет программ "LEV", основные методы и алгоритмы которого описаны в [12]. Спектры ЦГП, ЦГБ и ЦГВ вычислены с использованием силовых полей, полученных при отнесении частот ЦГФ и ЦГА. Рассчитанные частоты колебаний близки к соответствующим частотам в спектрах рассматриваемых соединений, приведенных в базе данных ЕРА, доступной через [13].

На основании приведенных выше молекулярных и спектральных данных вычислены термодинамические функции исследованных веществ в состоянии идеального газа (табл. 5). Рассчитанные и экспериментальные значения энтропии газообразных ЦГФ, ЦГА и ЦГБ хорошо согласуются друг с другом (табл. 1). Оценочное значение погрешности статистических расчетов составляет 0.5% [7].

Ранее нами было показано [1], что скачки теплоемкости "жидкость \rightarrow газ" могут быть представлены в виде

$$\Delta_{ж}^r C_p = R - \Delta_d C_p - \Delta_{ориент} C_p, \quad (2)$$

где $\Delta_d C_p$ – дырочный вклад, который определяется из температурной зависимости плотности жидкости; $\Delta_{ориент} C_p$ – ориентационный вклад, вычисляемый по разности остальных параметров (2). Скачки теплоемкости циклогексильных эфиров при 298.15 К и их составляющие приведены в табл. 6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабо Г.Я., Блохин А.В., Павлечко Е.В. // Избр. науч. тр. Белорусского государственного университета. Т. 5. Химия. Минск: БГУ, 2001. С. 382.
2. Kozyro A.A., Blokhin A.V., Kabo G.J., Paulechka Y.U. // J. Chem. Thermodynam. 2001. V. 33. P. 305.
3. Смирский В.В., Козыро А.А., Кабо Г.Я. и др. // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. С. 1638.
4. Севрук В.М., Смирский В.В., Кабо Г.Я. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 3402.
5. Wahlbeck P.G. // High Temp. Sci. 1986. V. 21. P. 179.
6. Verevkin S.P., Beckhaus H.-D., Belen'kaya R.S. et al. // Thermochimica Acta. 1996. V. 279. P. 47.
7. Frenkel M.L., Kabo G.J., Marsh K.N. et al. Thermodynamics of organic compounds in the gas state. TRC: Texas USA, 1994.
8. Allinger N.L., Yuh Y.H., Lii J.-H. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 8551.
9. Pappu R.V., Hart R. K., Ponder J. W. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 9725.
10. Блохин А.В., Павлечко Е.В., Кабо Г.Я. // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. С. 924.
11. Pitzer K.S. // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. P. 239.
12. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981.
13. <http://www.galactic.com / SpcOnline.htm>.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.6:546.185

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПЕНТАНАТРИЙ ЦИРКОНИЙ ТРИС(ФОСФАТА)

© 2003 г. В. И. Петьков, К. В. Кирьянов, Е. А. Асабина

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: petkov@uic.nnov.ru

Поступила в редакцию 01.07.2002 г.

Изучена температурная зависимость теплоемкости кристаллического пентанатрий цирконий трис(фосфата) в области от 7 до 620 К. Выявлен фазовый переход первого рода, связанный с изменением позиционной упорядоченности катионов натрия в полостях каркаса структуры под действием температуры. По полученным экспериментальным данным определены термодинамические характеристики фазового перехода, рассчитаны термодинамические функции $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ в области от 0 до 620 К. По абсолютному значению энтропии фосфата вычислена стандартная энтропия образования его из простых веществ при 298.15 К. С использованием калориметрии растворения определена стандартная энтальпия образования при 298.15 К кристаллического $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$. Стандартная функция Гиббса образования вычислена по значениям стандартных энтальпии и энтропии образования соединения при 298.15 К.

Интерес к изучению структуры, свойств и технологических характеристик кристаллических фосфатов, образующих семейство структурных аналогов $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP), вызван широким диапазоном проявляемых ими физических и химических свойств и расширяющейся перспективой использования в качестве материалов со специальными функциями [1]. Соединения этого семейства являются основой керамик, способных выдерживать резкие изменения тепловых нагрузок [2], твердотельных ионных проводников [3], люминофоров [4], катализаторов и носителей активной массы [5, 6], стабильной химически устойчивой матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов [7, 8].

Известные модификации NZP-структуры представляют собой трехмерные каркасы из тетраэдров TO_4 , связанных вершинами с октаэдрами LO_6 ; для компенсации заряда каркасов в полости структуры входит разное число катионов [9]. Анализ числа полиэдров и их окружения в прототипе семейства $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ приводит к кристаллохимической формуле $(\text{M1})(\text{M2})_3\{[\text{L}_2(\text{TO}_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$, где M1 и M2 – кристаллографически неэквивалентные позиции в полостях каркаса. В прототипной структуре позиция M1 заселена катионами натрия, позиции M2 вакантны, позиции L и T занимают Zr^{4+} и P^{5+} соответственно. Четыре типа кристаллографических позиций с разными координационными числами обуславливают большую изоморфную емкость рассматриваемого семейства [10]. Благодаря вхождению разных и одинаковых катионов в разные кристаллографические позиции становится возможным образование широких изоморфных рядов. Например, в ряду натрий–цирконий–

фосфатов, общая формула которого имеет вид $\text{Na}_{9-4x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$, ($0 \leq x \leq 2.25$) область существования NZP-структуры соответствует соединениям различного состава и твердым растворам со значениями x в диапазоне от 1 до 2.25 [11]. Причем в фосфате $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 1$) катионы щелочного элемента размещены в трех кристаллографических позициях M1, M2 и L.

К настоящему времени намечился разрыв между быстрым накоплением структурной информации о представителях NZP-семейства и гораздо более медленным темпом их термохимических исследований. Очевидно, что сведения о теплоемкости, температурах плавления и термодинамических функциях необходимы для изучения термодинамических аспектов синтеза NZP-веществ, механизмов их химических реакций, разработки и эксплуатации материалов на их основе, а также для изучения энергетических характеристик перераспределения катионов в рамках данной структуры, понимания природы химической связи в соединениях рассматриваемого семейства.

Термодинамическое описание представителей NZP-семейства базируется на ограниченном числе работ [12–17]. В [12, 13] с помощью электрохимических и калориметрических экспериментов получена термодинамическая информация о твердых растворах $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ (суперионные проводники) для области от 1.5 до 1000 К. Температурная зависимость теплоемкости твердых электролитов $\text{Na}_3\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M}_2 = \text{Fe}_2, \text{Cr}_2, \text{ZrMg}$) в диапазоне температур от гелиевых до комнатных опубликована в [14, 15]. В наших работах с помощью калориметрических измерений получены

термодинамические характеристики родоначальника семейства – фосфата $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [16] и щелочно-циркониевых фосфатов $\text{MZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [17] в области от 0 до 340 К.

Настоящая работа является продолжением исследований термодинамических свойств натрийсодержащих NZP-фосфатов. Цель работы – калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости фосфата $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ в области от 7 до 620 К, выявление возможных фазовых переходов при нагревании и охлаждении в указанной области температур и определение их термодинамических характеристик, расчет термодинамических функций C_p° , $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области 0–620 К, а также определение стандартных значений энтальпии, энтропии, функции Гиббса и логарифма термодинамической константы равновесия реакции образования пентанатрий цирконий трис(фосфата) из простых веществ при 298.15 К и 101.325 кПа.

Соединение $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ обнаружено при исследовании субсолидусной области фазовой диаграммы системы $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ – $\text{Na}_5\text{ZrP}_3\text{O}_{12}$ [18]. Оно плавится с разложением, перитектическая горизонталь лежит при температуре 1433 ± 5 К. Результаты рентгеноструктурного исследования $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$, проведенного на монокристаллических образцах, приведены в [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученный образец и его характеристики. Фосфат $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ получен золь–гель-методом [20]. Исходными веществами для синтеза служили реактивы марки “х.ч.”: NaNO_3 , $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 . При синтезе стехиометрические количества водных растворов нитрата натрия и оксихлорида циркония (для предотвращения гидролиза его растворяли в подкисленной соляной кислотой дистиллированной воде) сливали при постоянном перемешивании при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$, затем медленно при перемешивании добавляли раствор ортофосфорной кислоты, взятой также в соответствии со стехиометрией фосфата. Образовавшийся гель высушивали при 353 К, подвергали термообработке в условиях свободного доступа воздуха при 873 и 1073 К не менее 24 ч на каждой стадии. Поэтапный нагрев чередовали с диспергированием.

Синтезированный образец представлял собой белый поликристаллический порошок. Состав и строение полученного фосфата подтверждены методами рентгенофазового и электронно-зондового анализов, ИК-спектроскопии. Рентгенограмма образца записана на дифрактометре ДРОН–2.0 в CoK_α -фильтрованном излучении. Набор межплоскостных расстояний сопоставлен с данными, приведенными в картотеке PDF2 и работах [11, 19, 21].

На рентгенограмме присутствовали рефлексы отражения, характерные лишь для $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$. Параметры ромбоэдрической ячейки соединения (пр. гр. $R32$) в гексагональной упаковке определены по проиндицированной рентгенограмме в интервале углов 2θ от 10 до 50 град и уточнены методом наименьших квадратов: $a = 9.162(9) \text{ \AA}$, $c = 22.15(2) \text{ \AA}$, $V = 1610 \text{ \AA}^3$, $Z = 6$.

Спектр поглощения образца, приготовленного методом тонкодисперсных пленок на подложке из КВг, записан на спектрофотометре Specord 75 IR в диапазоне частот от 1800 до 400 см^{-1} . По положению и форме полос поглощения он подобен опубликованному в [22] и типичен для ортофосфатов. Контроль химического состава и однородности образца осуществлен с помощью микронзондового анализатора Camebax с энергодисперсионным детектором Link AN–10000. Результаты показали однородность образца, соответствие его состава теоретическому для формулы $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ и отсутствие заметных количеств изоморфных примесей.

Аппаратура и методики калориметрических измерений. Для измерения температурной зависимости теплоемкости (C_p°) фосфата в области от 7 до 340 К использовали теплофизическую установку БКТ–3.07 – полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в [23]. Калориметрическая ампула представляет собой тонкостенный цилиндрический сосуд из титана объемом 1.5 см^3 . Надежность работы калориметра проверена измерением теплоемкости меди особой чистоты марки “ос.ч.–11–4”, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К–2. По результатам калибровок и проверок калориметра погрешность измерения теплоемкости веществ при гелиевых температурах не более 2%, при повышении температуры до 40 К она уменьшается до 0.5% и в области от 40 до 340 К составляет 0.2%. В калориметрическую ампулу адиабатического вакуумного калориметра поместили 1.2407 г фосфата $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$. Теплоемкость измеренного образца составила 40–85% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом.

Для изучения теплоемкости, температур и энтальпий фазовых превращений в интервале 330–620 К применяли динамический калориметр, работающий по принципу тройного теплового моста [24]. Конструкция калориметра и методика работы описаны в [25]. Надежность работы калориметра проверена измерением теплоемкости стандартных образцов синтетического корунда, меди особой чистоты, температуры и энтальпии плавления индия. Погрешность определения теплоемкости составляет от 2 до 2.5%, температур фазовых превращений – 0.5 К, энтальпий превращений –

Таблица 1. Экспериментальная схема для расчета энтальпии реакции синтеза $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ при 298.15 К, полученная из цикла Гесса: $\Delta_r H_7^\circ = \Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_3^\circ - \Delta_r H_4^\circ - \Delta_r H_5^\circ - \Delta_r H_6^\circ$

Реакци:	$-\Delta_r H^\circ(298.15 \text{ К}),$ кДж/моль
$3\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 8.4\text{H}_2\text{O}(\text{p-p1}) + 670\text{HF} \cdot 2117.2\text{H}_2\text{O}(\text{p-p2}) \longrightarrow 3\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 670\text{HF} \cdot 2125.6\text{H}_2\text{O}(\text{p-p3})$ (1)	2.15 ± 0.05
$\text{ZrO}_2(\text{к}) + \text{p-p3} \longrightarrow \text{H}_2\text{ZrF}_6 \cdot 3\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 664\text{HF} \cdot 2127.6\text{H}_2\text{O}(\text{p-p4})$ (2)	131 ± 2
$5\text{NaNO}_3(\text{к}) + \text{p-p4} \longrightarrow 5\text{NaNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{ZrF}_6 \cdot 3\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 664\text{HF} \cdot 2127.6\text{H}_2\text{O}(\text{p-p5})$ (3)	4.4 ± 0.5
$\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3(\text{к}) + \text{p-p2} \longrightarrow \text{Na}_2\text{ZrF}_6 \cdot 3\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 664\text{HF} \cdot 2117.2\text{H}_2\text{O}(\text{p-p6})$ (4)	319 ± 2
$5\text{HNO}_3 \cdot 8.4\text{H}_2\text{O}(\text{p-p7}) + \text{p-p6} \longrightarrow 5\text{NaNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{ZrF}_6 \cdot 3\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 664\text{HF} \cdot 2125.6\text{H}_2\text{O}(\text{p-p8})$ (5)	-0.29 ± 0.02
$2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{p-p8} \longrightarrow \text{p-p5}$ (6)	0.61 ± 0.03
$5\text{NaNO}_3(\text{к}) + \text{ZrO}_2(\text{к}) + 3\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 8.4\text{H}_2\text{O}(\text{p-p1}) \longrightarrow \text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3(\text{к}) + 5\text{HNO}_3 \cdot 8.4\text{H}_2\text{O}(\text{p-p7}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ (7)	-159 ± 3

от 1 до 1.5%. В ампулу динамического калориметра поместили 1.5575 г образца.

Для определения стандартной энтальпии образования $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ измерили энтальпии взаимодействия веществ с раствором фтористоводородной кислоты в дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1-А (табл. 1, реакции (1)–(6)). Конструкция микрокалориметра и методика работы описаны в [16, 26]. Калориметр прокалиброван электрическим током. Метрологические характеристики калориметра проверены измерением стандартной энтальпии растворения хлорида калия “х.ч.” в бидистиллированной воде. Среднее значение измеряемой величины при 298.15 К по результатам 10 опытов составило 17.6 ± 0.4 кДж/моль; соответствующее литературное значение – 17.58 ± 0.34 кДж/моль [27]. Масса навесок используемых реагентов составила от 4 до 38 мг. Взвешивание проводили на весах ВЛР-20 с чувствительностью 5×10^{-6} г. Величины энтальпий изученных процессов ($\Delta_r H^\circ$) при 298.15 К являются средними в серии из 4–6 опытов. Погрешности $\Delta_r H^\circ$ выражали как среднее квадратичное отклонение среднего результата в соответствии с рекомендациями ИЮПАК [28]. Суммарная погрешность стандартной энтальпии образования $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ рассчитана по формуле $\sigma = (\sum_i \sigma_i^2)^{1/2}$, где σ_i – погрешность промежуточной величины.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость кристаллического $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ изучена в области от 7 до 620 К. При измерениях в адиабатическом вакуумном калориметре получено 164 экспериментальных значения C_p° . Измерения теплоемкости в динамическом калориметре проведены в режиме непрерывного нагревания калориметра с веществом при скоростях

нагревания 1 и 3 К/мин, затем полученные данные отнесены к нулевой скорости. Экспериментальные значения C_p° усреднили на ЭВМ с помощью степенных и полулогарифмических полиномов так, чтобы среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от сглаженной кривой не превышало погрешности измерений теплоемкости. Все экспериментальные точки C_p° в интервале от 7 до 340 К и усредняющая кривая во всей области измерений теплоемкости приведены на рис. 1. Теплоемкость фосфата $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ в интервале температур от 389 до 424 К аномально изменяется (рис. 1). Эта аномалия обусловлена эндотермическим фазовым переходом. В остальном C_p° фосфата не имеет каких-либо особеннос-

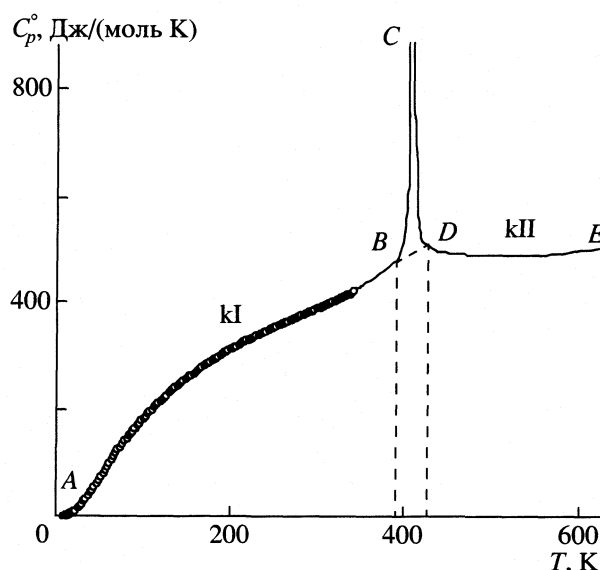


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости кристаллического $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$: АВ – кристаллов kI, DE – кристаллов kII, BCD – теплоемкость в интервале температур фазового превращения kI \rightarrow kII.

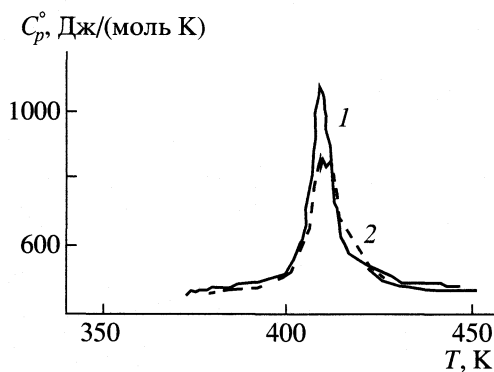


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости фосфата $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ при скоростях нагревания 1 (1) и 3 К/мин (2), эндотермы на кривых соответствуют фазовому переходу.

тей. Ниже указанного интервала температур на участке АВ (кристаллы kI) наблюдается плавное увеличение теплоемкости с ростом температуры, на участке DE (кристаллы kII) теплоемкость меняется незначительно.

Изоструктурный полиморфный переход, обозначенный как kI \rightarrow kII (рис. 1), связан с процессом изменения позиционной упорядоченности катионов натрия, расположенных в полостях каркаса структуры [29]. Согласно данным рентгеноструктурного анализа монокристалла $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ этот переход наблюдается в интервале температур от 353 до 403 К, при этом происходит скачкообразное непрерывное увеличение параметра a ячейки от 9.16 до 9.20 Å, параметра c от 21.9 до 22.3 Å [29]. По данным терморентгенографии поликристаллического образца переход проявляется в области от 387 до 403 К и сопровождается увеличением параметра a от 9.17 до 9.19 Å, параметра c от 21.9 до 22.3 Å [2]. Наши и литературные данные позволяют отнести превращение kI \rightarrow kII, сопровождаемое скачкообразным изменением параметров ячейки, ее объема и поглощением определенного количества теплоты на единицу массы, к фазовым переходам первого рода. Этот переход воспроизводился на кривой $C_p^\circ = f(T)$ всякий раз при нагревании и охлаждении образца.

За температуру фазового перехода $T_{tr} = 406.9$ К приняли значение, соответствующее максимальной теплоемкости в интервале проявления аномалии. На рис. 2 показана зависимость $C_p^\circ = f(T)$ фосфата $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ в интервале от 370 до 440 К при различных скоростях нагрева (1 и 3 К/мин). Очевидно, что температура перехода практически не зависит от скорости нагревания при указанных значениях этой величины. Значение энтальпии перехода, найденное численным интегрированием кривой теплоемкости (рис. 1), составляет $\Delta_{tr}H^\circ = 4.32$ кДж/моль. Энтропия перехода, вы-

численная по формуле $\Delta_{tr}S^\circ = \Delta_{tr}H^\circ/T_{tr}$, составляет $\Delta_{tr}S^\circ = 10.6$ Дж/(моль К).

Для расчета термодинамических функций исследуемого фосфата температурную зависимость теплоемкости экстраполировали от 7 до 0 К по функции теплоемкости Дебая $C_p^\circ = nD(\Theta_D/T)$ с параметрами $n = 3$ и $\Theta_D = 117.8$ К. С этими параметрами функция теплоемкости Дебая описывает экспериментальные значения C_p° в интервале от 7 до 11 К с погрешностью 1%. Приняли, что при $T < 7$ К уравнение воспроизводит значения C_p° с той же погрешностью.

Значения энтальпий $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и энтропий $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ изученного соединения рассчитывали численным интегрированием соответствующих зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$, функции Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ – по энтальпиям и энтропиям соединения при соответствующих температурах. Сглаженные значения теплоемкости вместе с термодинамическими функциями $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ приведены в табл. 2.

По величинам абсолютных энтропий кристаллического фосфата $S^\circ(\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3, \text{к}, 298.15 \text{ К})$ и соответствующих простых веществ [27, 30]: $S^\circ(\text{Na}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = 51.30 \pm 0.02$ Дж/(моль К), $S^\circ(\text{Zr}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = 39.0 \pm 0.2$ Дж/(моль К), $S^\circ(\text{P}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = 22.80 \pm 0.08$ Дж/(моль К), $S^\circ(\text{O}_2, \text{г}, 298.15 \text{ К}) = 205.04 \pm 0.03$ Дж/(моль К) рассчитанная стандартная энтропия образования изученного соединения $\Delta_f S^\circ(\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -1161 \pm 1$ Дж/(моль К).

Для расчета стандартной энтальпии образования $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ ($\Delta_f H^\circ$) выбрана термодинамическая схема, представленная в табл. 1, и измерены энтальпии растворения изученного фосфата и вспомогательных веществ во фтористоводородной кислоте. Согласно экспериментальным данным, в результате процессов (1)–(6) (табл. 1) образуются истинные растворы. Поскольку атомные соотношения их в левой и правой частях уравнений одинаковы, то суммируя уравнения (1)–(6) можно получить схему реакции синтеза $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ уравнение (7) и рассчитать соответствующую энтальпию.

С помощью соотношения

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(298.15 \text{ К}) = & \Delta_f H^\circ(\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3, \text{к}, 298.15 \text{ К}) + \\ & + 5\Delta_f H^\circ(\text{HNO}_3, \text{р-р}, 298.15 \text{ К}) + \\ & + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ К}) - \\ & - 5\Delta_f H^\circ(\text{NaNO}_3, \text{к}, 298.15 \text{ К}) - \\ & - \Delta_f H^\circ(\text{ZrO}_2, \text{к}, 298.15 \text{ К}) - \\ & - 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4, \text{р-р}, 298.15 \text{ К}), \end{aligned}$$

Таблица 2. Термодинамические функции кристаллического $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$, $M = 491.09$ г/моль, $p = 101.325$ кПа

T, K	$C_p^{\circ}(T)$, Дж/(моль К)	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, кДж/моль	$S^{\circ}(T)$, Дж/(моль К)	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]$, кДж/моль	T, K	$C_p^{\circ}(T)$, Дж/(моль К)	$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)$, кДж/моль	$S^{\circ}(T)$, Дж/(моль К)	$-[G^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]$, кДж/моль
Кристаллы кI									
0	0	0	0	0	220	331.1	39.86	323.7	31.36
1	0.0012	0	0.0004	0	230	339.4	43.21	338.7	34.68
2	0.0095	0	0.0032	0.000002	240	347.2	46.65	353.3	38.14
3	0.0321	0	0.0107	0.000008	250	354.8	50.16	367.6	41.74
4	0.0760	0.0001	0.0253	0.000025	260	362.1	53.74	381.6	45.49
5	0.1485	0.0002	0.0495	0.000062	270	369.2	57.40	395.4	49.37
6	0.2566	0.0004	0.0855	0.000128	273.15	371.4	58.57	399.7	50.62
7	0.4010	0.0007	0.1358	0.000238	280	376.2	61.13	409.0	53.39
8	0.6050	0.0012	0.2019	0.000405	290	383.2	64.92	422.3	57.55
9	0.8670	0.0019	0.2880	0.000648	298.15	388.9	68.07	433.0	61.04
10	1.189	0.0030	0.3962	0.000973	300	390.2	68.79	435.4	61.84
15	3.803	0.0149	1.329	0.0050	310	397.4	72.73	448.3	66.26
20	9.012	0.0456	3.049	0.0154	320	404.8	76.74	461.1	70.81
25	16.22	0.1079	5.797	0.0370	330	412.6	80.83	473.7	75.48
30	25.51	0.2110	9.539	0.0751	340	420.8	84.99	486.1	80.28
35	36.25	0.3651	14.26	0.1341	350	429.7	89.25	498.4	85.20
40	47.90	0.5752	19.85	0.2190	360	438.3	93.59	510.6	90.25
45	60.21	0.8451	26.20	0.3339	370	447.0	98.01	522.8	95.41
50	73.00	1.178	33.21	0.4823	380	455.9	102.5	534.8	100.7
60	99.04	2.038	48.82	0.8907	390	464.9	107.1	546.8	106.1
70	123.5	3.153	65.96	1.464	400	474.1	111.8	558.7	111.6
80	145.4	4.500	83.91	2.213	406.9	479.8	115.1	566.8	115.5
90	166.0	6.058	102.2	3.143	Кристаллы кII				
100	184.7	7.812	120.7	4.258	406.9	490.1	119.4	577.4	115.5
110	202.0	9.746	139.1	5.557	420	489.9	125.9	593.0	123.0
120	218.0	11.85	157.4	7.040	440	489.7	135.7	615.8	134.9
130	232.8	14.10	175.4	8.705	460	489.5	145.4	637.5	147.2
140	246.5	16.50	193.2	10.55	480	489.3	155.2	658.4	160.0
150	259.4	19.03	210.7	12.57	500	489.0	165.0	678.3	173.1
160	271.5	21.69	227.8	14.76	520	488.5	174.8	697.5	186.7
170	282.8	24.46	244.6	17.12	540	489.0	184.6	715.9	200.6
180	293.6	27.34	261.1	19.65	560	491.2	194.4	733.8	214.9
190	303.7	30.33	277.2	22.34	580	494.2	204.2	751.1	229.5
200	313.4	33.41	293.0	25.19	600	497.8	214.1	767.9	244.5
210	322.5	36.59	308.5	28.20	620	501.7	224.1	784.2	259.8

найденной энтальпии (7) и литературных значений [27, 30]: $\Delta_f H^{\circ}(\text{HNO}_3, \text{p-p}, 298.15 \text{ K}) = -193.0 \pm 0.5$ кДж/моль, $\Delta_f H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}) = -285.83 \pm 0.04$ кДж/моль, $\Delta_f H^{\circ}(\text{NaNO}_3, \text{к}, 298.15 \text{ K}) = -468.2 \pm 0.5$ кДж/моль, $\Delta_f H^{\circ}(\text{ZrO}_2, \text{к}, 298.15 \text{ K}) =$

$= -1100.6 \pm 0.6$ кДж/моль, $\Delta_f H^{\circ}(\text{H}_3\text{PO}_4, \text{p-p}, 298.15 \text{ K}) = -1280 \pm 1$ кДж/моль вычислена стандартная энтальпия образования пентанатрий цирконий трис(фосфата)

$\Delta_f H^{\circ}(\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3, \text{к}, 298.15 \text{ K}) =$

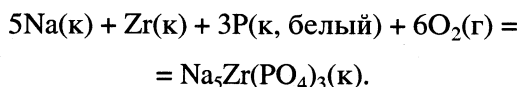
$$= -5586 \pm 4 \text{ кДж/моль.}$$

По этой величине и значению стандартной энтропии образования рассчитали стандартную функцию Гиббса образования исследуемого фосфата

$$\Delta_f G^\circ(\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = \\ = -5240 \pm 4 \text{ кДж/моль.}$$

Логарифм термодинамической константы равновесия реакции образования фосфата $\text{Na}_5\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ из простых веществ при 298.15 К и 101.325 кПа вычислили по значению $\Delta_f G^\circ$ по уравнению $\lg K_f^\circ = -\Delta_f G^\circ / (2.303R \times 298.15)$, где R – универсальная газовая постоянная; $\lg K_f^\circ = 918$.

Значения полученных термодинамических параметров образования относятся к следующему процессу:



Таким образом, в результате выполненного исследования впервые определены термодинамические характеристики образования кристаллического пентанатрий цирконий трис(фосфата) из простых веществ $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$, $\lg K_f^\circ$ при 298.15 К и стандартном давлении. Изучена его изобарная теплоемкость в интервале от 7 до 620 К и рассчитаны термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ при 0–620 К. Определены термодинамические характеристики фазового перехода $T_{\text{т}}$, $\Delta_{\text{т}}H^\circ$, $\Delta_{\text{т}}S^\circ$.

Авторы выражают благодарность Т.А. Быковой и А.В. Маркину за помощь в измерениях теплоемкости. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 02-03-32181, № 01-03-33013 и № 00-03-40136).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alamo J. // Solid State Ionics. 1993. V. 63–65. P. 547.
2. Pet'kov V.I., Orlova A.I., Kazantsev G.N. et al. // J. Therm. Anal. Cal. 2001. V. 66. № 2. P. 623.
3. Breval E., McKinsty H.A., Agrawal D.K. // British Ceramic Transactions. 1994. V. 93. № 6. P. 239.
4. Le Flem G. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1991. V. 28. № 1. P. 3.
5. Орлова А.И., Петьков В.И., Гульянова С.Г. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 1965.
6. Йенеалем С.Н., Гульянова С. Г., Чехлова Т.К. и др. // Там же. 2000. Т. 74. № 12. С. 2273.
7. Scheetz B.E., Agrawal D.K., Breval E., Roy R. // Waste Management. 1994. V. 14. P. 489.
8. Петьков В.И., Лошкарев В.Н., Орлова А.И. и др. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 7. С. 1162.
9. Петьков В.И., Дорохова Г.И., Орлова А.И. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 1. С. 76.
10. Pet'kov V.I., Orlova A.I., Sukhanov M.V. et al. // J. Mater. Sci. Lett. 2002. V. 21. № 6. P. 513.
11. Петьков В.И., Орлова А.И., Егорькова О.В. // Журн. структур. химии. 1996. Т. 37. № 6. С. 1104.
12. Maier J., Warhus U., Gmelin E. // Solid State Ionics. 1986. V. 18/19. P. 969.
13. Warhus U., Maier J., Rabenau A. // J. Solid State Chem. 1988. V. 72. № 1. P. 113.
14. Barj M., Chlor K., Abello L. et al. // Solid State Ionics. 1988. V. 28/30. P. 432.
15. Abello L., Chlor K., Barj M. et al. // J. Mater. Sci. 1989. V. 24. № 9. P. 3380.
16. Петьков В.И., Кирьянов К.В., Орлова А.И., Кутаев Д.Б. // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 4. С. 478.
17. Pet'kov V.I., Kir'yanov K.V., Orlova A.I., Kitaev D.B. // J. Therm. Anal. Cal. 2001. V. 65. № 2. P. 381.
18. Milne S.J., West A.R. // Solid State Ionics. 1983. V. 9/10. P. 865–868.
19. Boilot J.P., Collin G., Comes R. // J. Solid State Chem. 1983. V. 50. № 1. P. 91.
20. Петьков В.И., Орлова А.И., Капранов Д.А. // Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. № 9. С. 1534.
21. Milne S.J., Gard J.A., West A.R. // J. Mat. Sci. Lett. 1983. V. 2. P. 680.
22. Куражковская В.С., Орлова А.И., Петьков В.И. и др. // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 1. С. 74.
23. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
24. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 43. № 6. С. 1620.
25. Gusev F.A., Dalidovich S.V., Vecher A.A. // Thermochim. Acta. A. 1985. V. 92. P. 379.
26. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.П., Машикин Л.Б. и др. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси, 1973. С. 539.
27. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко М.: Наука, 1965–1982. Вып. 1–10.
28. Рекомендации IUPAC // J. Chem. Thermodyn. 1981. V. 13. № 7. P. 603.
29. Boilot J.P., Collin G., Comes R. // Solid State Communications. 1983. V. 45. № 3. P. 231.
30. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A. CODATA Key Values for Thermodynamics. N. Y., Washington: Hemisphere Publ. Co., 1989.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.565.2..536.242

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ ГЛИЦИНА В СМЕСЯХ *n*-ПРОПАНОЛ–ВОДА И *изо*-ПРОПАНОЛ–ВОДА ПРИ 298.15 К

© 2003 г. В. И. Смирнов, В. Г. Баделин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vxa@ihnr.polytec.ivanovo.su

Поступила в редакцию 09.07.2002 г.

Методом калориметрии определены энтальпии растворения ($\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$) глицина в смесях *n*-пропанол–вода и *изо*-пропанол–вода при концентрации спирта (x_2) от 0 до 0.3 мол. доли и 298.15 К. Рассчитаны энтальпии сольватации ($\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$), переноса глицина ($\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$) из воды в смешанный растворитель. Установлено, что зависимости $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ} = f(x_2)$ имеют экстремальный характер. Рассчитаны энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий глицина с молекулами спиртов. Они имеют положительные значения и увеличиваются в ряду *n*-пропанол, *изо*-пропанол, этанол. Проведена количественная оценка энергий Н-связей, образующихся между компонентами растворов, с использованием полумпирического квантово-химического метода AM1.

Исследованию физических и химических процессов с участием аминокислоты, как структурного компонента белков посвящено множество работ, в том числе работы, связанные с изучением процессов растворения в водных и смешанных (водно-органических) растворителях [1–6]. Однако в подавляющем большинстве случаев термодинамические характеристики растворения глицина получены лишь в небольшом интервале концентраций (обычно до 0.1 мол. доли органического компонента). Следует отметить, что смешанные растворители существенно отличаются от индивидуальных и при изменении состава водно-органической смеси изменяется механизм взаимодействия вещество–растворитель. При этом немаловажное значение имеет и характер взаимодействия между основным и соразтворителем, например вода–спирт. Так энтальпия смешения ($\Delta H_{\text{см}}^{\circ}$) в системе H₂O–этанол экзотермична во всем диапазоне концентраций с максимумом в области 0.15 мол. доли спирта [7], а зависимости энтальпии смешения H₂O с *изо*-пропанолом и *n*-пропанолом имеют S-образный вид с экзотермичным максимумом в области 0.1 мол. доли спирта со сменой знака $\Delta H_{\text{см}}^{\circ}$ в области 0.5 мол. доли у *изо*-пропанола и 0.3 мол. доли у *n*-пропанола. Таким образом, при исследовании всего возможного концентрационного диапазона следует ожидать значительных изменений в характере взаимодействия глицина с компонентами смешанного растворителя.

Поэтому актуальной остается задача получения новых данных по физико-химическим свойствам аминокислот, характеризующим их взаимо-

действия с растворителем в широком диапазоне концентраций, для прогнозирования их поведения в смешанных растворителях в том числе и в водно-спиртовых.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение интегральных теплот растворения $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$ глицина в смешанных растворителях проводили при 298.15 К в калориметре с изотермической оболочкой, описанном в [8]. Погрешность измерения единичных тепловых эффектов составляла не более 0.1%. Концентрация глицина в смешанном растворителе находилась в интервале от 0.005 до 0.015 моль/кг. Стандартные значения энтальпий растворения глицина рассчитаны как среднее из 4–5 независимых измерений для каждого состава смешанного растворителя. В работе использовался глицин фирмы REANAL (Венгрия). Перед экспериментом его дважды перекристаллизовывали из смеси вода–этанол, сушили в вакуумном шкафу при 40°C в течение 48 ч. Воду после деионизации дважды дистиллировали (удельная электропроводность составила 1×10^{-5} Ом⁻¹ см⁻¹). Спирты очищали по методикам, описанным в [9]. Содержание воды контролировали титрованием по методу Фишера. Оно не превышало (мас. %) в *n*-пропаноле – 0.03, *изо*-пропаноле – 0.04. Смеси готовили весовым методом.

Полученные экспериментальные данные по $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$ и $\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$ глицина в смешанных растворителях H₂O–спирт представлены в таблице. Значения $\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$ глицина рассчитаны по уравнению

Стандартные энтальпии растворения $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$ и сольватации $\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$ (кДж/моль) глицина в смешанном растворителе вода–спирт при 298.15 К (m_p , моль/кг)

m_p	$\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$	$-\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$	m_p	$\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$	$-\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$	m_p	$-\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$
<i>n</i> -пропанол			<i>изо</i> -пропанол			этанол	
0.721	15.44 ± 0.02	120.96	0.832	15.98 ± 0.02	120.42	0.285	121.45
1.486	16.26 ± 0.02	120.14	1.499	16.72 ± 0.02	119.68	1.142	118.99
2.298	17.13 ± 0.02	119.27	2.391	17.91 ± 0.02	118.49	1.559	118.37
3.339	18.28 ± 0.03	118.12	3.256	18.57 ± 0.03	117.83	2.412	116.86
4.360	18.95 ± 0.03	117.45	4.433	19.95 ± 0.03	116.45	3.830	115.27
5.759	19.87 ± 0.03	116.53	5.608	21.21 ± 0.03	115.19	5.427	115.10
8.086	20.21 ± 0.03	116.19	7.086	21.89 ± 0.03	114.51	9.303	115.77
8.982	19.58 ± 0.04	116.82	8.729	21.63 ± 0.04	114.77		
10.802	18.03 ± 0.04	118.37	10.736	20.41 ± 0.04	115.99		
13.505	16.01 ± 0.04	120.39	13.122	18.76 ± 0.04	117.64		
16.206	15.02 ± 0.06	121.38	16.020	17.49 ± 0.06	118.91		
20.256	14.04 ± 0.06	122.36	19.689	16.27 ± 0.06	120.13		

Примечание. Значения $\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$ глицина в смеси этанол–вода рассчитаны из данных по $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$ работы [1].

$$\Delta H_{\text{сол}}^{\circ} = \Delta H_{\text{pc}}^{\circ} - \Delta H_{\text{субл}}^{\circ}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{субл}}^{\circ} = 136.4$ кДж/моль [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных в таблице данных следует, что энтальпии растворения глицина в смеси H_2O –спирт эндотермичны и имеют экстремальный ха-

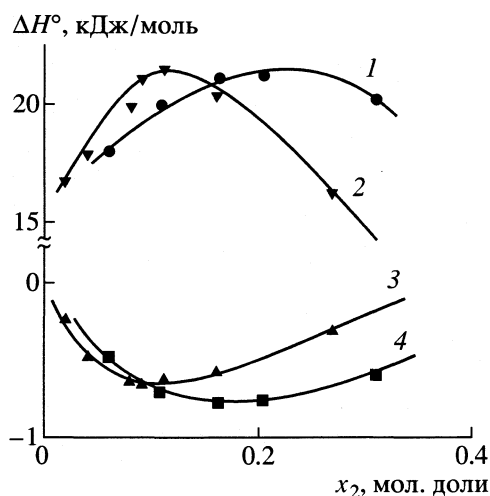


Рис. 1. Зависимости энтальпий растворения глицина ($\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$) в смеси H_2O –этанол [1] (1), H_2O –*изо*-пропанол (2) и энтальпий смешения H_2O –*изо*-пропанол (3), H_2O –этанол [7] (4) от состава при 298.15 К.

рактер. Энтальпии сольватации глицина монотонно убывают до $x_2 = 0.2$ мол. доли в водных растворах этанола [1], до $x_2 = 0.1$ мол. доли в водных растворах *n*-пропанола и *изо*-пропанола. Здесь основной вклад в $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$ вносит универсальная сольватация вследствие увеличения энтальпии образования полости в структуре смешанного растворителя, а также эндовклад, связанный со структурными изменениями в области ближней и дальней сольватации глицина. Энергия, выделяющаяся при взаимодействии глицин–вода и глицин–спирт, не компенсирует затраты на образование полостей в структуре растворителя. Далее вид зависимости резко изменяется на противоположный, что свидетельствует об изменении характера взаимодействия в системе глицин–смешанный растворитель.

При этом ход зависимости $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ} = f(x_2)$ повторяет ход зависимости $\Delta H_{\text{см}}^{\circ} = f(x_2)$, но только с противоположным знаком. Экзотермичному максимуму на $\Delta H_{\text{см}}^{\circ} = f(x_2)$ соответствует эндотермичный максимум на зависимости $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ} = f(x_2)$, практически при том же составе смешанного растворителя (рис. 1).

Дальнейший анализ полученных данных показал, что концентрационная зависимость $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$ глицина в водно-спиртовых смесях может быть аппроксимирована полиномом второй степени

$$\Delta H_{\text{pc}}^{\circ} = a_0 + a_1 m_p + a_2 m_p^2, \quad (2)$$

где m_p – моляльная концентрация спирта; a_0, a_1, a_2 – коэффициенты аппроксимации, рассчитываемые методом наименьших квадратов.

В результате расчетов получены уравнения

$$\Delta H_{pc}^{\circ} = 14.2 + 2.581m_p - 0.210m_p^2, \quad (3)$$

$$R = 0.946, \quad SD = 0.727, \quad N = 7,$$

$$\Delta H_{pc}^{\circ} = 14.2 + 1.552m_p - 0.106m_p^2, \quad (4)$$

$$R = 0.978, \quad SD = 0.288, \quad N = 10,$$

$$\Delta H_{pc}^{\circ} = 14.2 + 1.830m_p - 0.114m_p^2, \quad (5)$$

$$R = 0.982, \quad SD = 0.312, \quad N = 10,$$

(3) – для этанола (использованы данные по ΔH_{pc}° авторов [1]), (4) – для *n*-пропанола и (5) – для *изо*-пропанола. Значение свободных членов уравнений соответствует стандартной энтальпии растворения глицина в чистой H_2O . Оно хорошо согласуется с литературным $\Delta H_{pc}^{\circ} = (14.25 \pm 0.32)$ кДж/моль [4] и собственными данными [5].

Полученные уравнения позволяют рассчитать энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий (h_{xy}), характеризующие межчастичные взаимодействия в растворах неэлектролитов в рамках теории МакМиллана–Майера [10]. Как следует из [3, 11] имеет место соотношение $h_{xy} = a_1/2$. Величины h_{xy} уменьшаются в порядке этанол > *изо*-пропанол > *n*-пропанол (1290, 915, 776 Дж кг/моль² соответственно). Все коэффициенты имеют положительные значения. Это значит, что растворенные вещества хорошо сольватированы (гидратированы) молекулами основного растворителя, а взаимодействие между сольватированными молекулами глицина и спирта слабы (это подтверждается проведенными расчетами Н-связей методом АМ1).

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости энтальпии переноса $\Delta H_{пер}^{\circ}$ глицина из воды в водные растворы спиртов. Совместный анализ этих зависимостей и данных по свободным энергиям и энтропиям ($\Delta S_{пер}$) переноса этанола из воды в смесь вода–этанол [1] свидетельствует о разрушающем воздействии глицина на структуры как чистой воды, так и смеси вода–спирт с увеличением концентрации спирта до $x_2 \approx 0.1$ мол. доли (*n*-пропанол и *изо*-пропанол) и $x_2 \approx 0.2$ мол. доли (этанол). Далее происходит стабилизация (отсутствие значительных структурных перестроек), а затем значения $\Delta H_{пер}^{\circ}$ и $\Delta S_{пер}$ начинают довольно резко уменьшаться, а величина $\Delta S_{пер}$ (в случае этанола) принимает отрицательное значение при $x_2 = 0.3$ мол. доли. В то же время энергия переноса Гиббса во всем исследованном диапазоне состава смеси монотонно (практически линейно) увеличивается [1]. Это является результатом компенса-

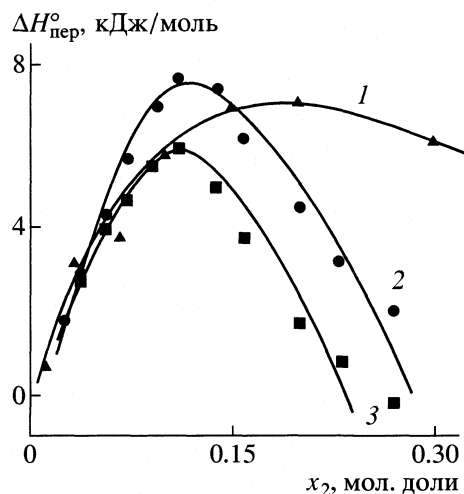


Рис. 2. Зависимости энтальпий переноса ($\Delta H_{пер}^{\circ}$) глицина из воды в ее смеси с этанолом (1), *изо*-пропанолом (2) и *n*-пропанолом (3) от состава при 298.15 К.

ции энтальпийных и энтропийных вкладов, т.е. имеет место термодинамический компенсационный эффект [12]. Такое поведение характерно для полярных молекул неэлектролитов при их растворении в ассоциированных Н-связями жидкостях [13–15].

Немного большая эндотермичность $\Delta H_{пер}^{\circ}$, наблюдаемая для *изо*-пропанола по отношению к *n*-пропанолу, может быть связана со стерическими затруднениями при взаимодействии гидратированных молекул глицина с гидратированными молекулами спирта и с большим эффектом гидрофобной гидратации [16] двух CH_3 -групп *изо*-пропанола.

Максимальные значения $\Delta H_{пер}^{\circ}$ смещаются в область меньших концентраций спиртов в последовательности этанол, *изо*-пропанол, *n*-пропанол, что вызвано усилением эффекта гидрофобной гидратации с увеличением эффективных размеров молекул спиртов в этом ряду. Аналогичное смещение экстремумов на диаграммах состав-свойство в водных растворах спиртов наблюдается и в других работах [17, 18].

Поскольку все компоненты раствора могут проявляться как электронодонорные, так и электроноакцепторные свойства, то представляет интерес количественно оценить вклады от возможных специфических взаимодействий. С этой целью мы провели компьютерное моделирование взаимодействий молекул в системах глицин–вода, глицин–спирт и вода–спирт с использованием полумпирического квантово-химического метода АМ1.

Полученные данные свидетельствуют о том, что глицин по отношению к воде и спиртам ведет

себя как амфипротонное вещество, однако образование Н-связей с молекулами воды предпочтительнее. Так энергия одиночной Н-связи глицин–вода составляет от 20 до 27 кДж/моль, спирт–Н₂O – от –10 до –15 кДж/моль и глицин–спирт – от –12 до –20 кДж/моль в зависимости от того, в качестве протонодонора или протоноакцептора он выступает. Из расчетных данных следует, что глицин по отношению к изученным спиртам должен преимущественно выступать в качестве протонодонора. Энергии Н-связей, образованные протоном NH₂-группы глицина и атомом кислорода ОН-группы спирта, составляет от –19 до –20 кДж/моль, а атомами кислорода СООН-группы и протоном ОН-группы спирта – от –12 до –13 кДж/моль.

Таким образом, можно констатировать, что изменение термодинамических характеристик растворения и переноса ΔH_{pc}° , $\Delta H_{пер}^{\circ}$, $\Delta S_{пер}$ глицина в смешанных водно-спиртовых растворителях в интервале концентраций от 0 до 0.3 мол. доли носят экстремальный характер. При малых добавках спирта наблюдается уменьшение экзотермичности сольватации глицина, связанное с затратами энергии на образование полостей в структуре растворителя и ее перестройкой. Минимальное значение энтальпии сольватации глицина соответствует максимальной энергии взаимодействия между молекулами воды и спирта. Последующее усиление сольватации глицина при увеличении концентрации спирта обусловлено усилением донорно-акцепторных взаимодействий глицин–спирт и глицин–вода, уменьшением эндовклада от структурных изменений в смешанном растворителе и ослаблением связей вода–спирт. На величину $\Delta H_{сол}^{\circ}$ глицина влияет структурированность спирта (С₂Н₅ОН), наличие стерических помех, мешающих взаимодействиям с гидроксильной группой спирта и гидрофобных СН₃-групп (*изо*-пропанол). Все вышепе-

речисленные структурные особенности спиртов ослабляют сольватацию глицина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spink C.H., Aufer M. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 8. P. 1742.
2. Palecz B., Piekarski H. // J. Sol. Chem. 1995. V. 24. № 6. P. 537.
3. Palecz B., Piekarski H. // Ibid. 1997. V. 26. № 6. P. 621.
4. Clever H.L., Pigott S.P.I. // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. № 2. P. 221.
5. Баделин В.Г., Смирнов В.И., Межевой И.Н. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1299.
6. Kruif C.G., Voogd J., Offringa J.C.A. // J. Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. P. 651.
7. Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1981. 264 с.
8. Смирнов В.И. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР РАН, 1987. 145 с.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 243 с.
10. McMillan W.G.(Jr.), Mayer J.E. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
11. Piekarski H., Tkaczyk M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. P. 3661.
12. Крестов Г.А., Березин Б.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1973. Вып. 16. С. 1789.
13. Krishnan C.V., Friedman H.L. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 3598.
14. Манин Н.Г., Беличенко С.А., Королев В.П. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 743.
15. Батов Д.В., Зайчиков А.М., Королев В.П. // Там же. 2001. Т. 71. Вып. 8. С. 1282.
16. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 312 с.
17. Крестов Г.А., Пацация К.М. // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. С. 1768.
18. Гончаров В.С., Лященко А.К., Ястремский П.С. // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. С. 662.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.138:546.72

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ АЛЮМИНИЯ
НА КИНЕТИКУ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III)
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРЕСУТСТВИИ ХЛОРИД-АНИОНОВ

© 2003 г. А. Ф. Дресвянников, М. Е. Колпаков

Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 27.12.2000 г.

После доработки 01.11.2002 г.

Предложена математическая модель процесса восстановления Fe(III), протекающего при взаимодействии металлического алюминия с водным раствором хлорида железа (III). Показано, что механизм этого процесса зависит от состояния образца алюминия (компактный или дисперсный), степени дисперсности алюминия, исходной концентрации ионов железа (III) и температуры.

Набор редокс-процессов, которые позволяют восстановить ионы железа (III) из водных растворов до железа в свободном состоянии, весьма ограничен. Это связано со специфическими особенностями процесса Fe(III) → Fe(0), а также с большим количеством существующих равновесных форм ионов этого металла, что затрудняет в ряде случаев его свободное выделение. В работах [1, 2] упоминается о возможности использования металлического алюминия в качестве восстановителя ионов железа из водных растворов, однако, детальных исследований не проводилось. В [3, 4] приводятся сведения о существенном отличии физико-химических свойств алюминия в компактном и дисперсном состояниях, в том числе его химической активности. Это позволяет сформулировать задачу, связанную с изучением влияния размеров частиц алюминия на кинетику процесса восстановления железа (III) из водных растворов и окончательно разрешить вопрос о возможности восстановления алюминием Fe(III) до Fe(0). В настоящей работе изучаются процессы, протекающие при взаимодействии раствора соли железа (III) с алюминием разной степени дисперсности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводили с узко фракционированными образцами дисперсного алюминия (чистота не менее 99.0%); удельную поверхность варьировали в пределах от 63.5 (фракция частиц 250–450 мкм), 114.0 (фракция частиц 140–250 мкм) до 258.4 см²/г (фракция – 71–100 мкм), а также с алюминиевой фольгой А-999 (удельная поверхность 37.0 см²/г). В качестве основного реактива использовали FeCl₃ · 6H₂O (квалификации “ч.д.а.”; концентрация растворов железа (III) 0.1–2.0 моль/л) без дополнительной очистки. Значение pH реакционной смеси поддерживали в пределах 0.5 ± 0.02 пу-

тем добавления в процессе разбавления исходного раствора соответствующих количеств хлороводородной кислоты. Молярное соотношение Al/Fe в реакционной смеси составляло 1.5/1. Использовали стеклянный термостатируемый сосуд, снабженный электрической мешалкой, через который пропускали предварительно очищенный аргон для удаления растворенного кислорода. Поскольку предварительные эксперименты, проведенные при продувании раствора инертным газом и в условиях естественной аэрации, показали, что присутствие кислорода воздуха практически не влияет на скорость восстановления железа (III) алюминием, дальнейшие исследования выполняли при естественной аэрации.

Кинетику процесса изучали методом отбора проб через фиксированные промежутки времени и их последующего потенциометрического титрования не предмет определения железа (II) дихроматометрическим и железа (III) комплексонометрическими методами [5]. Относительная погрешность косвенных потенциометрических определений не превышала 1%. Дополнительный контроль общего содержания железа в растворе осуществляли методом рентгенофлуоресцентного анализа на установке VRA-20L (“Carl Zeiss”). Кроме того, образцы исходного алюминия и полученные продукты анализировали методами рентгенофазового анализа на установке ДРОН-3М с использованием CoK_α-излучения и электронной микроскопии на установке РЭММА-202М. Идентификацию дифрактограмм проводили с использованием картотеки JCPDS. Перед анализом часть осадков предварительно выдерживали в щелочи для удаления избытка алюминия, промывали бидистиллятом до нейтральной реакции, далее – этанолом и сушили под вакуумом при 60°C.

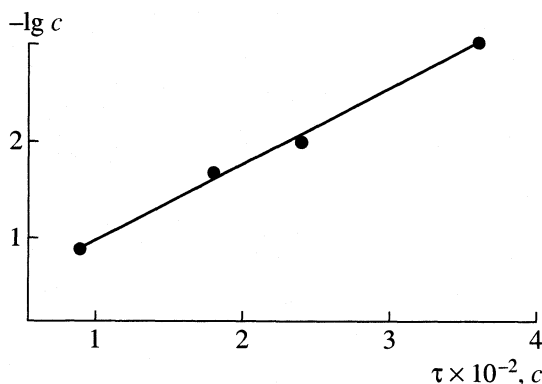


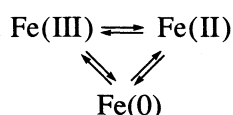
Рис. 1. Кинетика восстановления ионов железа; $c_0(\text{FeCl}_3) = 1.0$ моль/л, 298 К, фракция алюминия 71–100 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показали предварительные исследования, взаимодействие раствора хлорида железа (III) с алюминием протекает по-разному и зависит от характера образца (компактный или дисперсный), размеров частиц алюминия и от исходной концентрации раствора железа (III). Кроме того, существенное влияние на реакции оказывает температура и pH среды. Поскольку данный процесс может быть отнесен к многостадийным реакциям, протекающим параллельно или последовательно, для его описания можно использовать модель, основанную на классических представлениях формальной кинетики.

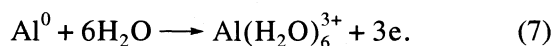
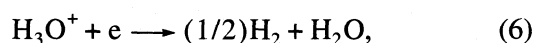
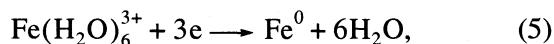
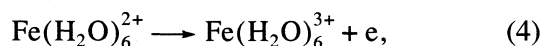
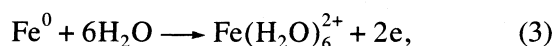
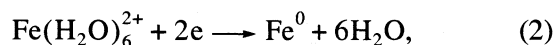
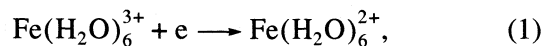
Графическим методом (рис. 1) и методом Оствальда–Нойеса было установлено, что в условиях большого избытка алюминия убыль концентрации ионов железа в растворе описывается кинетическим уравнением первого (или псевдопервого) порядка. В этой связи в дальнейшем все рассматриваемые стадии процесса считаем таковыми.

Поскольку в ходе восстановления ионов железа (III) образуются два продукта (железо (II) и железо (0)), то возникает вопрос о последовательности их превращений в ходе эксперимента. На основании полученных нами экспериментальных данных можно предложить следующую схему процессов превращения редокс-форм железа, которые могут иметь место при взаимодействии железа (III) и алюминия:



Реакции в растворах осложнены тем, что окислительные и восстановительные формы часто являются комплексами, центральные атомы которых блокированы лигандами, а также молекулами растворителя. С учетом этого факта и на основании результатов предварительных исследова-

ний можно предположить, что в ходе рассматриваемого редокс-процесса имеют место следующие стадии:



Для выявления макроскопического механизма восстановления Fe(III) использовали метод относительной селективности [6, 7]. Известно, что для дискриминации параллельного и последовательного путей образования продуктов реакции достаточно найти значение относительной селективности при малом времени реакции. Относительная селективность (γ) представляет собой отношение селективностей S по продуктам реакции или отношение степеней превращения исходного реагента в продукты [6]. Для данного процесса относительная селективность рассчитывается как

$$\gamma = \frac{\alpha_{\text{Fe}^0}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{S_{\text{Fe}^0}}{S_{\text{Fe}^{2+}}}. \quad (8)$$

В случае последовательной схемы процесса образования Fe(0) значение относительной селективности обращается в нуль при времени контакта, стремящемся к нулю, в отличие от параллельной схемы, для которой $\gamma \neq 0$.

Как показывает расчет, для случая с использованием алюминиевой фольги относительная селективность $\gamma \neq 0$, что можно рассматривать как признак параллельного протекания реакций образования Fe(II) и Fe(0). Такой же вывод можно сделать при рассмотрении кинетических кривых процесса взаимодействия алюминиевой фольги с раствором хлорида железа (III) (рис. 2а), иллюстрирующих образование Fe(II) и Fe(0) в ходе параллельных реакций, которые протекают относительно быстро и определяют ситуацию в реакционной системе в течение первых 200 с. В дальнейшем становится заметной относительно медленно протекающая реакция $\text{Fe(0)} \longrightarrow \text{Fe(II)}$.

Такой процесс может быть описан системой кинетических уравнений:

$$c(\text{Fe}^{3+}) = c_0(\text{Fe}^{3+}) \exp[-(k_1 + k_2)t], \quad (9)$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = c_0(\text{Fe}^{3+}) \frac{k_1}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\}, \quad (10)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости стадий (1) и (5) соответственно, c^{-1} ; t – время, с.

Вместо $c(\text{Fe}^0)$ запишем $m(\text{Fe}^0)$:

$$m(\text{Fe}^0) = m_0(\text{Fe}^{3+}) \frac{k_2}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\}. \quad (11)$$

Отсюда, вводя степень превращения α , получаем

$$\alpha = \frac{m(\text{Fe}^0)}{m(\text{Fe}^{3+})} = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\}. \quad (12)$$

При сопоставлении расчетных характеристик (рис. 2а, пунктир) с результатами эксперимента в виде кинетических кривых восстановления Fe(III) алюминиевой фольгой (сплошная линия) получено достаточно хорошее согласие, что подтверждает правильность выбранного подхода.

Аналогичный расчет относительной селективности, проведенный для процесса восстановления Fe(III) дисперсным алюминием показал, что она стремится к нулю (признак последовательной реакции [6]). В то же время, согласно рис. 2б, в данном случае наблюдается типичная кинетика последовательной реакции. На кинетических кривых (рис. 2б) отмечаются характерные особенности последовательного образования Fe(II) и Fe(0): максимум на кривой 2 (Fe(II) – промежуточный продукт) и перегиб на кривой 3 (Fe(0) – конечный продукт последовательной реакции). В этой связи для адекватного описания процесса можно воспользоваться следующей схемой его протекания: $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(0)}$.

Такой схеме реакции соответствуют следующие кинетические уравнения:

$$c(\text{Fe}^{3+}) = c_0(\text{Fe}^{3+}) \exp(-k_1 t), \quad (13)$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = c_0(\text{Fe}^{3+}) \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)], \quad (14)$$

$$m(\text{Fe}^0) = m_0(\text{Fe}^{3+}) \times \left\{ 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} [k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)] \right\}, \quad (15)$$

$$\alpha = 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} [k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)], \quad (16)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости стадий (1) и (2) соответственно, c^{-1} .

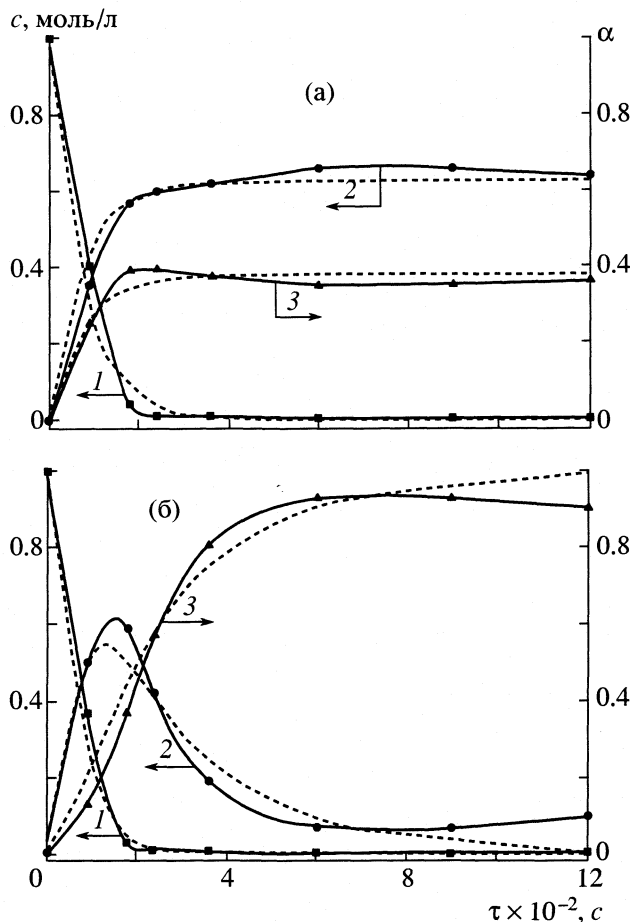


Рис. 2. Кинетические кривые восстановления железа (III) алюминиевой фольгой (а) и частицами алюминия с размерами 71–100 мкм (б) из раствора 1.0 моль/л FeCl₃ при 298 К; 1 – Fe(III), 2 – Fe(II), 3 – Fe(0).

На рис. 2б показана возможность описания кинетики реакции восстановления Fe(III) порошком алюминия при помощи уравнений (13), (14) и (16). Отклонения значений $c(\text{Fe}^{2+})$ и α , найденных по уравнениям (14), (16) от экспериментальных в начальный и конечный периоды реакции объясняются несовершенством предлагаемой модели. В частности, она не учитывает диффузионных, адсорбционных процессов, а также других особенностей реакций, протекающих на границе раздела фаз. Полученные нами теоретические и экспериментальные данные вполне удовлетворительно совпадают в интервале времени 0–600 с после начала процесса. Далее начинаются отклонения, вызванные, по всей видимости, перечисленными выше причинами и интенсификацией стадии $\text{Fe(0)} \rightarrow \text{Fe(II)}$. Она имеет место практически с самого начала восстановления ионов железа Fe(III) в случаях, когда используется алюминиевая фольга ($s_{\text{уд}} \approx 37 \text{ см}^2/\text{г}$), а также при использовании дисперсного алюминия: при размере

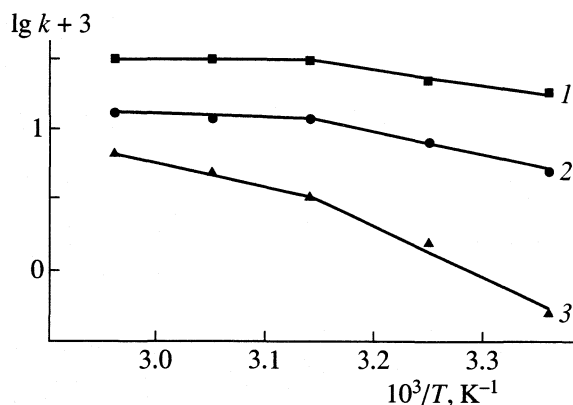


Рис. 3. Температурные зависимости констант скорости стадий процесса восстановления железа (III); номера кривых соответствуют стадиям реакции, $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 1.0$ моль/л, фракция алюминия 71–100 мкм.

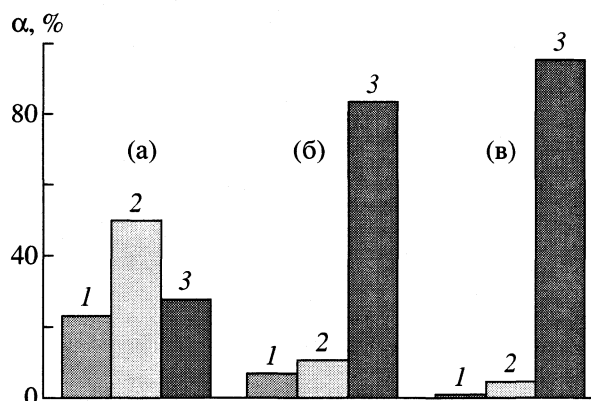


Рис. 4. Влияние исходной концентрации (а – 0.5, б – 1.0, в – 2.0 моль/л) раствора FeCl_3 на степень восстановления Fe(III) при 298 К через 20 мин от начала реакции: 1–3 – см. рис. 2.

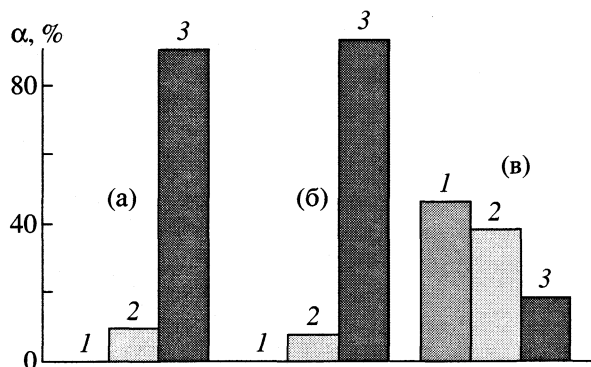
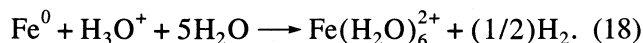
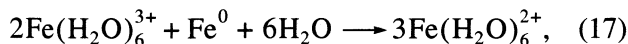


Рис. 5. Влияние размера частиц (а – 71–100; б – 140–250; в – 250–400 мкм) дисперсного алюминия на степень восстановления Fe(III) через 20 мин от начала реакции; 1.0 моль/л FeCl_3 , 298 К; 1–3 – см. рис. 2.

частиц >200 мкм ($s_{\text{уд}} \leq 110$ см²/г), повышенной температуре (>318 К), относительно малых концентрациях исходного раствора (<0.5 моль/л), длительном протекании процесса (>600 с после его начала).

Стадия $\text{Fe(0)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ может быть обусловлена протеканием нескольких побочных реакций, например,



Поскольку температура исходного раствора, без сомнения, оказывает влияние на кинетику процесса восстановления железа (III), для его оценки проводили эксперименты в интервале температур 298–338 К. Из данных кинетического эксперимента (рис. 3) следует, что температурная зависимость наблюдаемых констант скорости стадий процесса не может быть описана уравнением Аррениуса – нелинейная зависимость $\lg k - 1/T$. Указанная зависимость, по-видимому, объясняется возможной сменой лимитирующей стадии при изменении температуры. В этом случае зависимость можно представить двумя прямыми, и таким образом получить приблизительные активационные параметры для разных стадий. Следует отметить, что в данном случае при $T > 318$ К происходит переход из одной макрокинетической области в другую [7].

Что касается влияния исходной концентрации ионов железа (III) на процесс, то скорость и степень выделения металлического железа заметно возрастают при высоких концентрациях растворов (рис. 4; $c(\text{Fe}^{3+}) > 0.5$ моль/л). В случае малых концентраций ($c(\text{Fe}^{3+}) \approx 0.1$ моль/л) выделения Fe(0) практически не происходит.

Существенное влияние на соотношение скоростей рассматриваемых стадий редокс-процесса оказывает размер частиц алюминия. Увеличение размера частиц (>200 мкм) и, следовательно, уменьшение удельной поверхности (<110 см²/г) приводит к резкому снижению скоростей стадии 1 и 2 (рис. 5) и соответственно выхода Fe(0) . В случае применения дисперсного алюминия с размером частиц ~ 300 – 400 мкм (рис. 5) скорость процесса резко падает; при этом наблюдается выделение $\approx 20\%$ Fe(0) в течение 4 ч.

Приведенное выше можно объяснить различием в строении и физико-химических свойствах поверхностного оксидного слоя компактного и дисперсного алюминия [8]. Известно, что состояние оксидного слоя в процессе окисления компактного алюминия играет важную роль. Результаты исследований в различных средах показывают, что даже в агрессивных водных растворах алюминий находится в пассивном состоянии [9]. Оксидная пленка на поверхности частиц высокодисперсного алюминия отличается от пленки на поверхнос-

Результаты рентгенофазового анализа осадка до (1) и после выдержки в NaOH (2)

Эксперимент		α -Fe (JCPDS)		Al (JCPDS)	
$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн}}, \%$	$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн}}, \%$	$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн}}, \%$
Образец 1					
2.340	2	–	–	2.338	100
2.028	100	2.027	100	2.024	47
1.434	9	1.433	19	1.431	22
1.171	20	1.170	30	1.169	7
1.013	8	1.013	9	–	–
Образец 2					
2.027	100	2.027	100	–	–
1.433	16	1.433	19	–	–
1.170	25	1.170	30	–	–

ти компактного металла [10]. Она весьма неоднородна и представляет собой аморфную матрицу оксида алюминия с включениями мельчайших кристаллитов γ - Al_2O_3 . Кроме того, эта пленка не является идеально гладкой и имеет тонкий рельеф в виде складок, ямок и выпуклостей. Рельеф на оксидных пленках обусловлен, по-видимому, объемной усадкой металла при переходе из расплавленного состояния в твердое (при производстве дисперсного алюминия), а также различием коэффициентов термического расширения металла и оксида (в ~ 4 раза) [11]. Напряжения, возникающие в поверхностных оксидных слоях частиц алюминия, весьма значительны и могут быть вызваны существенным различием значений модуля упругости металла и оксидной фазы (6.85×10^{10} и 41×10^{10} Н/м² соответственно [12]).

Известно, что кристаллический оксид, возникающий в сухом воздухе или после высокотемпературного прогрева порошков, растягивает решетку металла при комнатной температуре и сжимает ее с ростом температуры [13]. Появление касательных напряжений, более или менее равномерно распределенных по объему частиц, обусловлено различием структуры и термического расширения алюминия и оксида. В оксидном слое алюминиевых порошков, за исключением полученных в высокотемпературном режиме, выявлены следы кристаллических моно- и тригидратов оксида алюминия [14]. Образование гидроксидов на поверхности частиц связано с гидратацией аморфного оксида и высокодисперсного γ - Al_2O_3 при хранении в условиях доступа воздуха, содержащего пары воды. В поверхностных слоях также присутствуют ультрамикрочастицы посторонней фазы (например, Si, Fe, Zn, K, Mg и др.).

Таким образом, микроструктура поверхности оксидного слоя на частицах алюминия отличается наличием множества микротрещин, возникно-

вание которых может быть обусловлено высокими напряжениями в оксидных пленках вследствие значительных отличий молярных объемов металла и оксида, а также различной плотностью аморфного и кристаллического оксидов [12, 13]. Кроме того, оксидные пленки на частицах имеют большое количество структурных дефектов. Следует также отметить, что порошки, частицы которых покрыты кристаллической поверхностной пленкой, окисляются интенсивнее, чем покрытые аморфным оксидом [14]. Указанные особенности дисперсного алюминия обуславливают специфический характер его взаимодействия с раствором, содержащим ионы железа (III).

Изложенное выше позволяет сделать предположение о следующем ходе процесса: при растворении хлорида железа (III) имеет место гидролиз, в процессе которого высвобождается некоторое количество хлороводородной кислоты, однако, в сильноокислых или концентрированных растворах гидролиз ионов железа не протекает с образованием малорастворимых основных соединений. Высвобождающиеся анионы Cl^- являются депассиваторами, которые адсорбционно вытесняют или частично замещают на поверхности металла пассивирующий кислород с образованием поверхностного комплекса [15], способного далее переходить в раствор. Кроме того, вследствие механического разрушения оксидного слоя возможен прямой подход агрессивных ионов к поверхности металла [16].

Окисление алюминия в процессе коррозии сопровождается восстановлением доноров протонов (водородная деполяризация), а также окислителя – ионов железа. Последний процесс, как было показано выше, протекает в две стадии и завершается появлением осадка Fe(0).

По данным рентгенофазового анализа и локального микроанализа, полученный при исполь-

зовании в качестве редутора дисперсного алюминия (фракция 71–100 мкм) осадок представляет собой механическую смесь кристаллов α -железа и алюминия (таблица, образец 1). После дополнительной выдержки этого осадка в концентрированном растворе NaOH (3.0 моль/л) было зафиксировано, что осадок состоит из одной фазы – α -железа с объемно-центрированной кубической решеткой (таблица, образец 2). Соответственно постоянная решетки $a = 0.28663 \pm 0.00001$ нм, что согласуется со справочными данными ($a = 0.28665$ нм [17]). Следует отметить, что размер блоков мозаики железа, полученного из раствора FeCl_3 путем восстановления дисперсным алюминием, составляет 24.569 нм.

Согласно данным электронной микроскопии, частицы полученного железа имеют сферическую или близкую к ней форму и различные размеры. На поверхности больших частиц (40–50 мкм) находятся субчастицы сферической формы (размеры 0.5–5 мкм), а также ажурная сеть нитевидных зародышей в микротрещинах и порах. Травление частиц в щелочи еще более усложняет картину. Наличие большого количества зародышей на поверхности крупных частиц в сочетании с системой трещин и пор обуславливает развитость поверхности металла, что может оказаться весьма существенным при использовании такого материала в качестве катализатора.

Таким образом, при взаимодействии раствора хлорида железа (III) с достаточно высокой концентрацией (>0.5 моль/л) с алюминием, протекает редокс-процесс $\text{Fe(III)} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$, механизм которого зависит от характера (дисперсности) образца, что подтверждается результатами эксперимента и удовлетворительно описывается предложенной моделью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Riegel E.R., Schwartz R.D.* // *Analyt. Chem.* 1952. V. 24. № 11. P. 1803.
2. *Wernick S., Pinner R.* *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys.* Teddington: Robert Draper Ltd., 1972. 387 p.
3. *Лепинь Л.К.* // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* 1974. № 1. С. 18.
4. *Ляшко А.П., Медвинский А.А., Савельев Г.Г. и др.* // *Кинетика и катализ.* 1990. Т. 31. № 4. С. 967.
5. *Практикум по физико-химическим методам анализа* // Под ред. О.М. Петрухина. М.: Химия, 1987. 248 с.
6. *Розовский А.Я., Лин Г.И.* *Теоретические основы процесса синтеза метанола.* М.: Химия, 1990. 272 с.
7. *Розовский А.Я.* *Гетерогенные химические реакции (кинетика и макрокинетика).* М.: Наука, 1980. 324 с.
8. *Сендзимир Й., Гумовска В.* // *Защита металлов.* 1971. Т. 7. № 2. С. 118.
9. *Эванс Ю.Р.* *Коррозия и окисление металлов.* Пер. с англ. / Под ред. И.Л. Розенфельда. М.: Mashgiz, 1962. 856 с.
10. *Гурский Л.И., Зеленин В.А.* *Структура и кинетика взаимодействия металла с окисляющими средами.* Минск: Вицца школа, 1982. 192 с.
11. *Петров Ю.И., Бибилашвили Р.Ш.* // *Журн. физ. химии.* 1964. Т. 38. № 11. С. 2614.
12. *Иванов А.С., Борисов С.А.* // *Поверхность. Физика, химия, механика.* 1983. № 10. С. 31.
13. *Локенбах А.К., Запорина Н.А., Лепинь Л.К.* // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* 1981. № 1. С. 45.
14. *Локенбах А.К., Строд В.В., Некрасова Н.В. и др.* // *Там же.* 1984. № 5. С. 627.
15. *Колотыркин Я.М.* // *Вестн. АН СССР.* 1977. № 7. С. 73.
16. *Колотыркин Я.М.* // *Журнал Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева.* 1971. Т. 16. № 4. С. 627.
17. *The Rietveld Method* / Ed. by R.A. Young. N. Y.: Oxford University Press, 1993. 345 p.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ГЕНЕРИРОВАНИЕ ОЗОНО-ГИДРОКСИЛЬНОЙ СМЕСИ В КОРОННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ

© 2003 г. Н. А. Аристова*, И. М. Пискарев**

*Нижнетагильский технологический институт

Уральского государственного технического университета

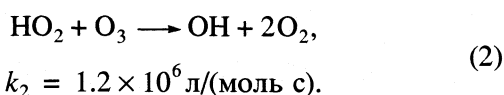
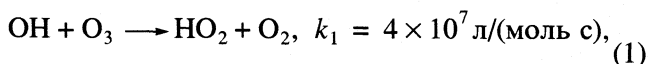
**Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Москва

Поступила в редакцию 04.06.2002 г.

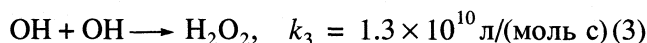
Исследовано время жизни озono-гидроксильной смеси, генерируемой при вспышечном коронном электрическом разряде между твердым электродом и поверхностью воды. Оценено время установления стационарной концентрации радикалов ($\tau_1 \sim 0.06$ с) и время жизни озono-гидроксильной смеси при стационарной концентрации радикалов и озона ($\tau_2 \sim 1$ с). Установлено, что при времени транспортировки смеси $t_d < \tau_1$ возможен унос из реактора значительной части радикалов, генерируемых при электрическом разряде.

Одним из самых широко применяемых в настоящее время окислителей является озон, получаемый под действием электрического разряда [1]. Однако озон является селективным окислителем. Есть много соединений, очень слабо реагирующих с озонem. Поэтому не прекращается поиск возможностей генерирования более сильных окислителей. В электрическом разряде в присутствии паров воды образуются радикалы OH. Константы скорости реакций с радикалами OH для многих веществ в миллионы раз больше, чем с озонem, т.е. радикалы OH являются сильным универсальным окислителем. Поэтому создание устройств, генерирующих гидроксильные радикалы, которые можно транспортировать за пределы реактора, является практически важной задачей.

Ранее было установлено, что радикалы OH с большим выходом генерируются при вспышечном коронном электрическом разряде между твердым электродом и поверхностью воды [2, 3]. В [2, 3] предложена схема реакций и определены выходы первичных активных частиц: радикалов OH и озона. Особенностью реакций между активными частицами в этих условиях является то, что при большой концентрации озона $[O_3] \gg [OH], [HO_2]$, которая устанавливается в реакторе за ~30 мин [3], радикалы взаимодействуют в первую очередь с озонem, а не между собой



В результате этих процессов радикалы превращаются друг в друга и не расходуются. Канал гибели радикалов OH во взаимодействиях между собой

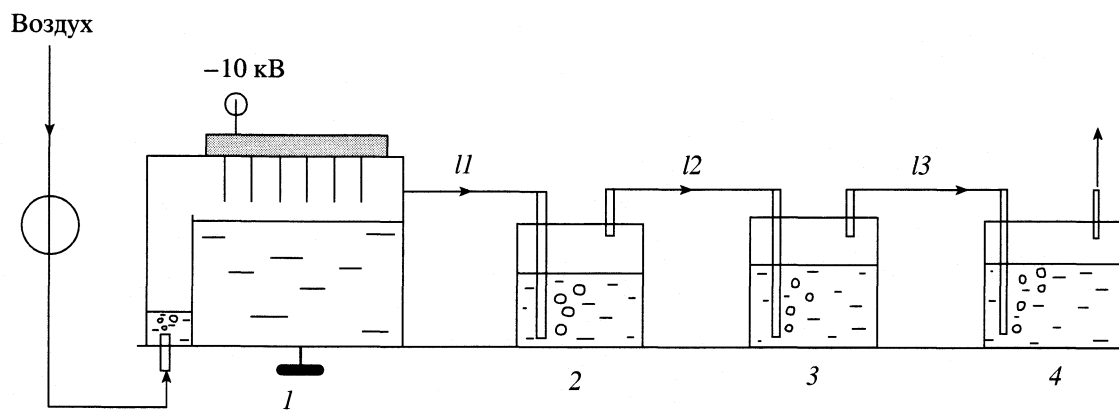


будет подавлен, и установится динамическое равновесие $OH \longleftrightarrow HO_2$, на поддержание которого будет расходоваться озон. В состоянии равновесия соотношение концентраций радикалов определяется отношением констант $[OH]/[HO_2] = k_2/k_1 = 0.03$. Это дает возможность предполагать, что радикалы OH и HO_2 в среде озона можно транспортировать за пределы области генерации. Экспериментальному исследованию такой возможности посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Блок-схема экспериментальной установки представлена на рисунке. Установка состояла из воздушного насоса, реактора 1 и трех поглотителей 2–4, через которые последовательно продувался газ с выхода реактора. Реактор и поглотители соединялись фторопластовыми трубками 11–13. Длина трубки 11 варьировалась, $l_2 = l_3 = 30$ см. Объем реактора 1.7 дм³, объем газовой фазы 0.7 дм³. Стенки реактора были изготовлены из стекла, дно – алюминиевое, пробка – из фторопласта. Объем поглотителей 0.1 дм³, в поглотители заливали по 50 мл жидкости разного состава в зависимости от вида эксперимента. В реактор через водяной клапан подавался воздух со скоростью от 1.5 до 3 дм³/мин. Активные частицы генерировались в реакторе под действием вспышечного коронного электрического разряда, горящего между 10 алюминиевыми электродами и поверхностью воды [2].

Для обеспечения разряда на электроды через отдельные балластные резисторы 11 МОм подавали напряжение 10 кВ отрицательной полярности



Экспериментальная установка для исследования транспорта озono-гидроксиальной смеси из реактора.

ти относительно земли. Алюминиевое дно реактора было заземлено. Разряд был самоподдерживающимся и носил импульсный характер: частота повторения импульсов ~ 100 кГц, ток в импульсе 10–20 мА, длительность импульса не более 10^{-7} с. Суммарный средний ток разряда со всех электродов составлял 0.7 мА. Активные частицы идентифицировались по выходу окисления $2I^- \rightarrow I_2$ в 0.1 н. водном растворе KI и расходу тетраоксалата натрия в 0.2 н. водном растворе. Для приготовления рабочих растворов использовались химически чистые реактивы и дистиллированная вода. Экспериментально изучался выход окисления непосредственно в реакторе и в сосудах, через которые продувался газ с выхода реактора. Измерения выхода активных частиц в поглотителях 2–4 начинали не ранее, чем через 1 ч после включения разряда при данной скорости продува воздухом для того, чтобы в реакторе установилась стационарная концентрация активных частиц. Содержание I_2 определяли титрованием тиосульфатом натрия, содержание ионов COO^- – титрованием $KMnO_4$ в кислой среде при температуре 60–80°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В первом эксперименте исследовали выход окисления $2I^- \rightarrow I_2$ активными частицами, гене-

рируемые в электрическом разряде, в самом реакторе и в сосудах 2 и 3, куда активные частицы могли уноситься потоком воздуха. Эта реакция происходит как при взаимодействии с радикалами, так и при взаимодействии с озоном. В первом сосуде (реакторе) в качестве рабочих жидкостей использовали 0.1 н. раствор KI и дистиллированную воду, во втором и третьем сосудах – только 0.1 н. KI. Результаты представлены в табл. 1. Когда в реакторе раствор KI (опыт 1а), все активные частицы поглощаются на месте образования и в сосуде 2 выход окисления равен нулю. Когда в реакторе дистиллированная вода (опыт 1б), частицы уносятся во второй сосуд и все там поглощаются, до третьего сосуда они не доходят. Из табл. 1 видно, что выход окисления активными частицами в самом реакторе (66 ± 5 моль I_2 /моль электронов) в пределах ошибки измерений совпадает с выходом под действием частиц, уносимых потоком воздуха в сосуд 2 (75 ± 5 моль I_2 /моль электронов).

Во втором эксперименте в реактор 1 заливали дистиллированную воду. Активные частицы, уносимые из реактора, регистрировали по окислению тетраоксалата натрия. Это вещество практически не взаимодействует с озоном [4] и окисляется радикалами OH, поэтому выход окисления тетраоксалата может служить мерой числа радикалов OH, содержащихся в барботируемом через

Таблица 1. Наличие радикалов OH в потоке газа, уносимом из реактора. Выход окисления измеряется: для раствора KI – моль I_2 /моль электронов, для раствора тетраоксалата – моль COO^- /моль электронов

Опыт	Раствор	Y	Раствор	Y	Раствор	Y	Раствор	Y
	Сосуд 1		Сосуд 2		Сосуд 3		Сосуд 4	
1а	I	66 ± 5	I	0	I	0		
1б	II	0	I	75 ± 5	I	0		
2а	II	0	III	1 ± 0.1	III	0	I	75 ± 5
2б	II	0	II	0	III	1 ± 0.1	I	75 ± 5

Обозначения: I – 0.1 н. KI, II – дистиллированная вода, III – 0.2 н. тетраоксалат, Y – выход окисления.

поглотитель газе (табл. 1). Если в сосуде 2 находился раствор тетраоксалата (опыт 2а), то выход окисления составлял 1 ± 0.1 моль COO^- /моль электронов. При этом в третьем сосуде тетраоксалат больше не окислялся. Когда в сосуде 2 дистиллированная вода (опыт 2б), то в третьем сосуде тетраоксалат окисляется с тем же выходом. В обоих случаях (2а и 2б) в четвертом сосуде с раствором KI выход окисления $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ одинаковый и составляет 70–80 моль I_2 /моль электронов. Таким образом, из реактора потоком воздуха уносятся активные частицы. Можно предположить исходя из их реакционной способности, что это радикалы OH и озон.

В следующем эксперименте наблюдали зависимость выхода окисления тетраоксалата натрия и KI от длины трубки между реактором и сосудом 2 (l , см, рисунок) и от скорости продува воздухом. Использовали трубки l длиной от 12 до 60 см. Результаты представлены в табл. 2. Видно, что при длине трубки 40 см и скорости продува 3 л/мин выход окисления 0.2 н. раствора тетраоксалата равен 1 ± 0.1 моль COO^- /моль электронов. При уменьшении длины трубки до 12 см выход сильно увеличивается и становится равным 8.3 ± 0.9 моль COO^- /моль электронов. Для скорости продува 1.5 л/мин выход окисления 0.2 н. тетраоксалата уменьшается в два раза. При этом выход окисления в сосуде 3 с раствором KI практически не меняется. Это означает, что скорость продува воздуха через реактор 1 сильно влияет на стационарную концентрацию озона и при используемых скоростях продува практически весь образующийся озон уносится потоком газа.

Выход окисления в самом реакторе в среде воздуха составляет 13 ± 1.5 моль COO^- /моль электронов. Таким образом, выход увеличивается с уменьшением длины трубки l и, видимо, стремится к выходу в самом сосуде. Следует подчеркнуть, что в условиях эксперимента (на воздухе) выход заметно меньше, чем в среде кислорода, где выход равен 44 ± 5 моль COO^- /моль электронов. Эта величина определена при продуве через реактор кислорода; рабочей жидкостью при этом является 0.2 н. раствор тетраоксалата. Уменьшение выхода на воздухе может быть связано с расходом радикалов OH на окисление соединений азота, образующихся в среде воздуха [5].

Активные частицы, образующиеся в электрическом разряде, взаимодействуют между собой согласно схеме, приведенной в [3]. В момент образования, когда локальная концентрация радикалов велика, они гибнут во взаимодействиях между собой (3). По мере уменьшения концентрации радикалов роль (3) падает и начинает преобладать процесс взаимодействия радикалов с озоном (1) и (2), в которых расходуется озон, но сохраняются радикалы. Поэтому можно выделить

Таблица 2. Зависимость выхода окисления (Y) 0.2 н. раствора тетраоксалата натрия (сосуд 2) и 0.1 н. KI (сосуд 3) от длины трубки (l) и скорости продува (v), t – время движения газа по трубке

v , дм ³ /мин	l , см	t , с	Y	
			Сосуд 2	Сосуд 3
1.5	12	0.034	4 ± 0.4	70 ± 5
3.0	12	0.017	8.3 ± 0.9	80 ± 5
1.5	40	0.12	0.05 ± 0.05	70 ± 5
3.0	40	0.06	1 ± 0.1	80 ± 5
3.0	60	0.09	1 ± 0.1	75 ± 5

два характерных интервала времени: время установления стационарной концентрации после импульса разряда до уровня, когда роль (3) становится мала (τ_1), и время жизни озono-гидроксильной смеси (τ_2), определяемой стационарной концентрацией радикалов и запасами озона.

Согласно данным табл. 1, скорость поглощения озона в потоке газа 3 л/мин составляет 75 моль/моль электронов (концентрация озона = 1.08×10^{-5} моль/дм³). Скорость поглощения радикалов из потока озono-гидроксильной смеси составляет 1 моль/моль электронов, откуда концентрация радикалов в потоке газа – 1.4×10^{-7} моль/дм³, в том числе на долю радикалов OH приходится 4.2×10^{-9} моль/дм³ (с учетом отношения концентраций $[\text{OH}]/[\text{HO}_2] = 0.03$ в состоянии равновесия).

Время установления стационарной концентрации определяется скоростью (3). Расходование радикалов в этой реакции второго порядка описывается соотношением [6]

$$[\text{OH}] = [\text{OH}]/(1 + k_3[\text{OH}]_0 t). \quad (4)$$

Время уменьшения $[\text{OH}]$ в три раза будет равно $t_{1/3} \sim 0.06$ с.

Скорость расходования озона в (1) и (2)

$$w = 2 \times 1.2 \times 10^6 \times 1.4 \times 10^{-7} \times 1.08 \times 10^{-5} = \\ = 3.62 \times 10^{-6} \text{ моль}/(\text{дм}^3 \text{ с}).$$

Отсюда время уменьшения исходной концентрации озона 1.08×10^{-5} моль/дм³ в три раза $\tau_2 \sim 2$ с.

Время движения газа t_d из реактора 1 в поглотитель 2 при разной длине трубки l и расходах газа 1.5 и 3 дм³/мин приведены в табл. 2. При значениях t_d от 0.06 до 0.12 с в потоке газа устанавливается стационарная концентрация частиц и выход поглощения радикалов не зависит от длины трубки; с уменьшением скорости продува выход уменьшается (табл. 2).

При $t_d = 0.017$ и 0.034 с поглощение радикалов сильно увеличивается. Это означает, что если за время, меньшее τ_1 (~ 0.06 с) активные частицы вступают в контакт с веществом, скорость реакции

которого будет больше скорости реакций (1)–(3), то активные частицы будут преимущественно расходоваться в этой реакции. Данный случай реализуется при $t_d = 0.017$ и 0.034 с. Такая же ситуация имеет место в самом реакторе на поверхности воды, над которой происходит разряд и генерируются активные частицы. В этом случае $t_d \sim 0$ и выход реакции с радикалами оказывается равным начальному выходу радикалов [3]. По мере удаления от места образования концентрация радикалов уменьшается. Если время движения газа больше τ_1 (~ 0.06 с), то концентрация радикалов равна стационарному значению, которое много меньше первоначальной концентрации. Если это время $0 \leq t_d < \tau_1$, то концентрация радикалов больше стационарного значения вплоть до исходной концентрации при $t_d = 0$.

Таким образом, озono-гидроксильную смесь при стационарной концентрации активных частиц можно транспортировать на значительные

расстояния и время жизни такой смеси порядка секунды. Однако в такой смеси значительная доля первично образовавшихся частиц успеет уже израсходоваться. При времени транспортировки меньше 0.06 с возможен унос из реактора практически всех радикалов, генерируемых в разряде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. 474 с.
2. Пискарев И.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 1976.
3. Пискарев И.М. // Там же. 2000. Т. 74. № 3. С. 546.
4. Hoigne J., Bader H. // Water res. 1983. V. 17. № 1. P. 185.
5. Пискарев И.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 1997.
6. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1962. С. 169.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 541.128.13

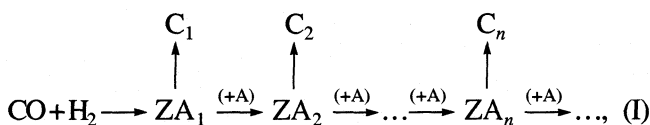
**МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ
СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША ПРИ РОСТЕ ЦЕПИ
C–C-СВЯЗЕЙ НА ДВУХ ТИПАХ ЦЕНТРОВ**

© 2003 г. М. Н. Якубович

Национальная академия наук Украины, Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского, Киев
Поступила в редакцию 15.06.2000 г.

Рассмотрены три возможные схемы механизма синтеза Фишера–Тропша, объясняющие появление двух вероятностей роста цепи C–C-связей (α_1 и α_2): рост цепи на двух типах центров по одному и тому же механизму, рост цепи по двум механизмам на одном и на различных типах центров катализатора. Показано, что в первом случае величины α_1 и α_2 не являются независимыми, тогда как при росте цепи по двум механизмам вероятности роста цепи могут изменяться независимо друг от друга.

Согласно постулату Херингтона [1], рост цепи C–C-связей в синтезе Фишера–Тропша (ФТ) происходит в результате присоединения одноуглеродного фрагмента к поверхностным интермедиатам до тех пор, пока не произойдет обрыв цепи, что можно представить в виде следующей схемы:



где C_n и A_n – конечные продукты и поверхностные интермедиаты, содержащие n атомов углерода соответственно, Z – активный центр поверхности катализатора, A – одноуглеродный фрагмент, в результате присоединения которого к A_n интермедиатам происходит увеличение длины цепи. Если отношение (β) вероятности обрыва цепи к вероятности ее роста в соответствии со схемой (I) не зависит от молекулярной массы интермедиатов, то справедливо соотношение [1, 2]

$$\beta = c_n / \sum_{i=1}^{\infty} c_i = (1 - \alpha) / \alpha, \quad (1)$$

где c_n , c_i – мольные концентрации (в оригинале [1] – количество молей) продуктов с числом атомов углерода, равным n и $i > n$, α – вероятность продолжения цепи C–C-связей. Из (1) легко получить уравнение Андерсона–Шульца–Флори (АШФ)

$$m_n = (1 - \alpha) \alpha^{n-1}. \quad (2)$$

Уравнению (2) подчиняется большинство молекулярно-массовых распределений (ММР) продуктов синтеза ФТ [3], которые в полулогарифмических координатах этого уравнения (координатах

Флори) описываются прямыми линиями. Единственным параметром (2) является α .

В различные годы опубликовано большое число ММР [3–10], которые в координатах Флори описываются вогнутыми кривыми. Чаще всего такая форма распределения продуктов синтеза ФТ объясняется тем, что рост цепи C–C-связей протекает одновременно по двум параллельным маршрутам с различными вероятностями роста цепи α_1 и α_2 (обычно $\alpha_1 < \alpha_2$). В этом случае ММР описываются кривыми, которые подчиняются уравнению [4]

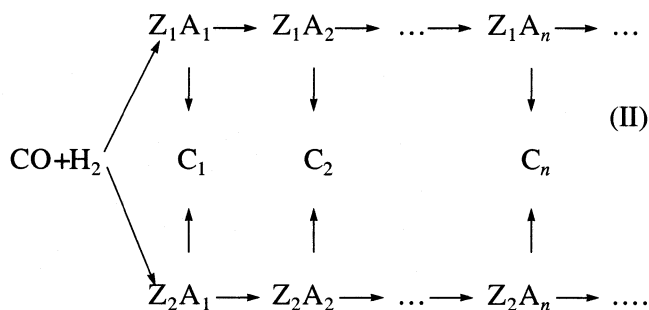
$$m_n = x(1 - \alpha_1)\alpha_1^{n-1} + (1 - x)(1 - \alpha_2)\alpha_2^{n-1}, \quad (3)$$

или двумя прямыми линиями в исправленных координатах Флори $\ln \left[m_n / \left(1 + \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right)^{n^* - n} \right) \right] - n$ и

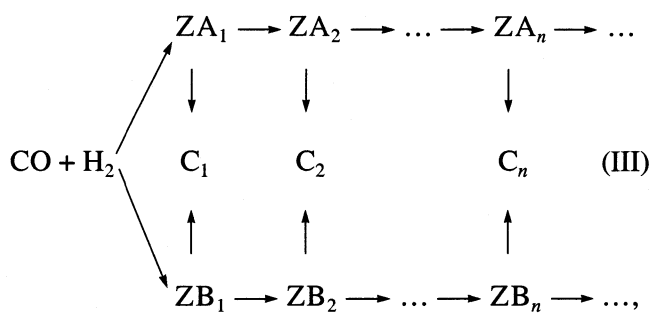
$\ln \left[m_n / \left(1 + \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^{n^* - n} \right) \right] - n$, где n^* – абсцисса точки

пересечения этих прямых [6], характеризующих распределения продуктов, образующихся в результате инициирования роста цепи по различным маршрутам, суммарные мольные доли которых равны x и $1 - x$ соответственно.

Первоначально появление двух значений α объяснялось тем, что рост цепи протекает на двух типах центров катализатора (Z_1 и Z_2) [4]. Если это является единственной причиной различия в значениях вероятности роста цепи, то данной гипотезе соответствует следующая схема механизма:

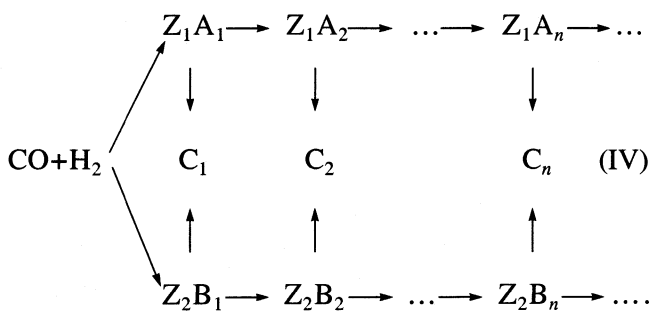


Однако в дальнейшем появились работы [5, 7, 10], в которых приводятся аргументы в защиту того, что причиной существования двух значений α является рост цепи одновременно по двум различным механизмам через интермедиаты, образующиеся в результате гидрирования поверхностных карбидов и через кислородсодержащие поверхностные соединения. Такие представления хорошо согласуются с тем, что рост цепи С–С-связей может протекать, как за счет присоединения одноуглеродного фрагмента, образующегося из метанола [8], так и в результате присоединения метиленовых групп, получающихся при термическом разложении диазометана [11]. Вторая гипотеза формально не требует присутствия на поверхности катализатора двух типов активных центров, поэтому в простейшем случае ее можно представить в виде следующей схемы:



где A_n и B_n – интермедиаты различных механизмов роста цепи.

Однако возможен и более сложный вариант, в соответствии с которым рост цепи по различным механизмам протекает на различных центрах катализатора:



Аргументы в защиту схемы (IV) приведены в [12].

Наибольший интерес, по-видимому, представляет ответ на вопрос, связано ли появление двух значений α с ростом цепи одновременно по двум механизмам. Поскольку ММР углеводородов, образующихся по схемам (II)–(IV), одинаковы, то такой ответ может быть получен, если будет найдено различие в свойствах распределений продуктов, образующихся по схеме (II), с одной стороны, и ММР углеводородов, получающихся по схемам (III)–(IV). Поиск такого различия и является целью настоящей работы.

Перед тем, как приступить к анализу схем (II)–(IV), рассмотрим возможные выражения для скоростей стадий роста и обрыва цепи для случая, когда синтез ФТ протекает по схеме (I). Несмотря на то, что в настоящее время рассматриваются три вероятных механизма синтеза ФТ, во всех случаях признается, что рост цепи С–С-связей происходит в результате взаимодействия A_n -интермедиатов с одноуглеродными фрагментами (метиленовыми, гидроксиметиленовыми группами или адсорбированными молекулами СО) [13, 14]. Однако при обсуждении механизма обрыва цепи все еще остается неопределенным, образуются углеводороды в результате присоединения фрагмента к A_n или элиминирования от такого интермедиата [8, 13–15]. Это приводит к необходимости анализа двух вариантов механизма синтеза ФТ. Последующее увеличение числа вероятных вариантов механизма обусловлено отсутствием четких представлений о количестве координационных позиций у активных центров. Так, наряду с распространенными представлениями о том, что каждый атом металла может координировать только одно поверхностное соединение, рассматриваются варианты, когда на одном атоме металла координированы интермедиат A_n и фрагмент, участвующий в стадии роста, или олефин и фрагмент, отщепляющийся в стадии обрыва цепи [12, 13].

Ниже рассмотрены четыре вероятных варианта механизма образования углеводородов, исходя из следующих представлений:

- в лимитирующей стадии роста цепи С–С-связей происходит присоединение одноуглеродного фрагмента А к A_n -интермедиатам;

- в лимитирующей стадии обрыва цепи имеет место либо присоединение фрагмента Х, содержащего один или несколько атомов, либо элиминирование фрагмента Y (чаще всего $X = Y = \text{H}$ [13, 14]) от A_n ;

- если активный центр может координировать только одно поверхностное соединение, то интермедиат A_n и фрагмент, участвующий в стадии роста или обрыва цепи (или образовавшийся углеводород и отщепляющийся фрагмент), адсорбируются на соседних атомах металла, расположенных на поверхности катализатора; а при наличии боль-

шего числа координационных позиций – на одном и том же атоме.

Вариант 1. Обрыв цепи происходит в результате присоединения фрагмента X, при этом один активный центр может координировать только одно поверхностное соединение.

Вариант 2. Обрыв цепи происходит в результате элиминирования фрагмента Y, при этом один активный центр может координировать только одно поверхностное соединение.

Вариант 3. Обрыв цепи происходит в результате присоединения фрагмента X, при этом активный центр может одновременно координировать интермедиат A_n и один из фрагментов (A или X).

Вариант 4. Обрыв цепи происходит в результате элиминирования фрагмента Y, при этом активный центр может одновременно координировать интермедиат A_n и фрагмент A или образовавшийся углеводород и фрагмент Y.

Реакции, протекающие при росте и обрыве цепи по рассматриваемым механизмам, и уравнения для скоростей стадий роста и обрыва цепи C–C-связей приведены в табл. 1, где приняты следующие обозначения: k_p, k_t – константы скоростей лимитирующих стадий роста и обрыва цепи C–C-связей, K_A, K_X – константы равновесия соответствующих стадий, приведенных в табл. 1, θ – доля поверхности, занимаемой соединением, обозначенным в виде индекса, θ_z – доля свободной поверхности катализатора.

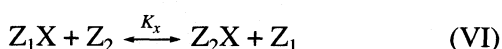
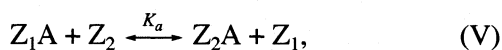
Если синтез ФТ протекает по схеме (II), то молярная концентрация углеводорода, содержащего n атомов углерода $c_n = c'_n + c''_n$, где c'_n, c''_n – концентрации, создаваемые в результате реакций обрыва цепи, протекающих на центрах Z_1 и Z_2 соответственно. Тогда

$$\beta_1 = \frac{1 - \alpha_1}{\alpha_1} = c'_n / \sum_{n+1} c'_i, \quad (4a)$$

$$\beta_2 = \frac{1 - \alpha_2}{\alpha_2} = c''_n / \sum_{n+1} c''_i. \quad (4б)$$

Найдем отношения $\frac{\beta_1}{\beta_2}$ для каждого из рассмотренных выше вариантов механизма синтеза ФТ при условии, что рост цепи протекает одновременно на центрах Z_1 и Z_2 .

Вариант 1. На основании реакций, приведенных в табл. 2, и полученных ранее кинетических уравнений для варианта под тем же номером в табл. 1 с учетом равновесий



находим

$$dc'_n / \sum_{n+1} dc'_i = \frac{k_t^{(1)} \theta_{Z_1A}}{k_p^{(1)} \theta_{Z_1X}}, \quad (5a)$$

$$dc''_n / \sum_{n+1} dc''_i = \frac{k_t^{(2)} \theta_{Z_1A} K_A}{k_p^{(2)} \theta_{Z_1X} K_X}, \quad (5б)$$

где K_A и K_X – константы равновесия реакций (V) и (VI) соответственно. После деления уравнения (5a) на (5б), разделения переменных и интегрирования

$$\sum_{n+1} \int \int_{c_i}^{c_i} dc'_n dc''_i = \frac{k_t^{(1)} k_p^{(2)} K_X}{k_p^{(1)} k_t^{(2)} K_A} \sum_{n+1} \int \int_{c_i}^{c_i} dc'_i dc''_n \quad (6)$$

с учетом соотношений (4a) и (4б) получаем выражение для искомой величины варианта 1 механизма синтеза ФТ, которое приведено в табл. 2.

Вариант 2. На основании реакций, приведенных в табл. 2, и полученных ранее кинетических уравнений (табл. 1) с учетом равновесия (V) получаем

$$\frac{dc'_n}{\sum_{n+1} dc'_i} = \frac{k_t^{(1)} \theta_{Z_1}}{k_p^{(1)} \theta_{Z_1A}}, \quad (7a)$$

$$\frac{dc''_n}{\sum_{n+1} dc''_i} = \frac{k_t^{(2)} 1 \theta_{Z_1}}{k_p^{(2)} K_A \theta_{Z_1A}}. \quad (7б)$$

После операций, аналогичных описанным выше, получаем выражение для β_1/β_2 , представленное в табл. 2.

Вариант 3. Выражение для искомой величины получается на основании реакций, приведенных в табл. 2, и полученных ранее кинетических уравнений (табл. 1) с учетом равновесных стадий (V), (VI) по методу, аналогичному описанному выше.

Вариант 4. Выражение для искомой величины получается из оснований реакций, приведенных в табл. 2 и полученных ранее кинетических уравнений (табл. 1), с учетом равновесия (V).

Из табл. 2 видно, что если синтез ФТ протекает по схеме (II) по любому из четырех, рассмотренных выше вариантов, то отношение параметров Херрингтона β_1/β_2 определяется величиной

$$k_t^{(1)} k_p^{(2)} / k_p^{(1)} k_t^{(2)} = k_t^{*(1)} k_p^{*(2)} / k_p^{*(1)} k_t^{*(2)}, \quad (8)$$

где звездочками обозначены константы скоростей, отнесенные к одному активному центру того или другого типа, и является функцией только констант равновесия поверхностных реакций. В рамках модели Ленгмюра ни выражение (8), ни константы равновесия поверхностных реакций не

Таблица 1. Вероятные варианты механизма образования углеводородов и уравнения скоростей лимитирующих стадий роста и обрыва цепи при протекании синтеза ФТ по схеме (I)

Вариант механизма	Реакции	Уравнения
1	$ZA_n + ZA \xrightarrow{k_p} ZA_{n+1} + Z$ $ZA_n + ZX \xrightarrow{k_t} C_n + 2Z$	$\sum_{n+1}^{\infty} dc_i/dt = k_p \theta_{ZA_n} \theta_{ZA}$ $dc_n/dt = k_t \theta_{ZA_n} \theta_{ZX}$
2	$ZA_n + ZA \xrightarrow{k_p} ZA_{n+1} + Z$ $ZA_n + Z \xrightarrow{k_t} ZC_n + ZY$ $ZC_n \longleftrightarrow C_n + Z$	$\sum_{n+1}^{\infty} dc_i/dt = k_p \theta_{ZA_n} \theta_{ZA}$ $dc_n/dt = k_t \theta_{ZA_n} \theta_Z$
3	$ZA_n + ZA \xrightleftharpoons{K_A} ZA_nA + Z$ $ZA_nA \xrightarrow{k_p} ZA_{n+1}$ $ZA_n + ZX \xrightleftharpoons{K_X} ZA_nX + Z$ $ZA_nX \xrightarrow{k_t} C_n + Z$	$\sum_{n+1}^{\infty} dc_i/dt = k_p K_A \frac{\theta_{ZA_n} \theta_{ZA}}{\theta_Z}$ $dc_n/dt = k_p K_X \frac{\theta_{ZA_n} \theta_{ZX}}{\theta_Z}$
4	$ZA_n + ZA \xrightleftharpoons{K_A} ZA_nA + Z$ $ZA_nA \xrightarrow{k_p} ZA_{n+1}$ $ZA_n \xrightarrow{k_p} ZC_n Y$ $ZC_n Y \longleftrightarrow C_n + ZY$	$\sum_{n+1}^{\infty} dc_i/dt = k_p K_A \frac{\theta_{ZA_n} \theta_{ZA}}{\theta_Z}$ $dc_n/dt = k_t \theta_{ZA_n}$

зависят от степеней покрытия поверхности какими-либо соединениями. Следовательно, если рост цепи протекает по схеме (II), то отношение β_1/β_2 не должно меняться при изменении условий ведения процесса, кроме температуры. Поскольку ни выражение (8), ни константы равновесия рассмотренных выше реакций не зависят от соотношения между числом активных центров разного типа, то отношение β_1/β_2 должно оставаться постоянным и при изменении состава поверхности (если только такое изменение не обусловлено заменой одной пары активных центров на другую).

Из выражения $\beta_1/\beta_2 = \text{const}$ и уравнения (1) следует, что

$$(1 - \alpha_1)/\alpha_1 = \text{const}(1 - \alpha_2)/\alpha_2. \quad (9)$$

Таким образом, если рост цепи протекает на двух типах центров, но по одному и тому же механизму, то α_1 и α_2 в уравнении Хаффа–Саттерфилда (3) не являются независимыми величинами.

Если рост цепи в синтезе ФТ протекает по схемам (III) или (IV), т.е. одновременно по двум механизмам, то, как отмечалось выше, одноуглеродные фрагменты, участвующие в росте цепи долж-

ны различаться между собой. Это приведет к тому, что β_1 и β_2 (а значит α_1 и α_2) будут зависеть от степеней покрытия поверхности различными соединениями так как в выражении скоростей стадий роста цепи по различным механизмам будут входить поверхностные концентрации различных одноуглеродных фрагментов (например CH_2 и $CHOH$).

Следовательно, при изменении условий ведения процесса величины α_1 и α_2 могут изменяться независимо друг от друга, а отношение $\beta_1/\beta_2 \neq \text{const}$.

Таким образом, несмотря на то, что ММР углеводородов, образующихся по одному и тому же механизму на двух типах центров катализатора и одновременно по двум различным механизмам (на одном или на двух типах центров), одинаковы, с точки зрения рассмотренных выше представлений, имеются различия в свойствах распределенных продуктов, образующихся по схеме (II), с одной стороны, и по схемам (III), (IV), с другой, что позволяет выяснить, протекает синтез ФТ одновременно по двум механизмам или причина существования двух значений α заключается только в присутствии на поверхности двух типов активных центров.

Таблица 2. Вероятные варианты механизма образования углеводородов и выражения для β_1/β_2 при протекании синтеза ФТ по схеме (II)

Вариант механизма	Реакции	β_1/β_2
1	$Z_1A_n + Z_1A \xrightarrow{k_p^{(1)}} Z_1A_{n+1} + Z_1$ $Z_2A_n + Z_2A \xrightarrow{k_p^{(2)}} Z_2A_{n+1} + Z_2$ $Z_1A_n + Z_1X \xrightarrow{k_t^{(1)}} C_n + 2Z_1$ $Z_2A_n + Z_1X \xrightarrow{k_t^{(2)}} C_n + 2Z_2$	$\frac{k_t^{(1)}k_p^{(2)}K_x}{k_p^{(1)}k_t^{(2)}K_a}$
2	$Z_1A_n + Z_1A \xrightarrow{k_p^{(1)}} Z_1A_{n+1} + Z_1$ $Z_2A_n + Z_2A \xrightarrow{k_p^{(2)}} Z_2A_{n+1} + Z_2$ $Z_1A_n + Z_1 \xrightarrow{k_t^{(1)}} C_n + Z_1 + Z_1Y$ $Z_2A_n + Z_2 \xrightarrow{k_t^{(2)}} C_n + Z_2 + Z_2Y$	$\frac{k_t^{(1)}k_p^{(2)}}{k_p^{(1)}k_t^{(2)}}K_a$
3	$Z_1A_n + Z_1A \xrightleftharpoons{K_A^{(1)}} Z_1A_nA + Z_1$ $Z_1A_nA \xrightarrow{k_p^{(1)}} Z_1A_{n+1}$ $Z_2A_n + Z_2A \xrightleftharpoons{K_A^{(2)}} Z_2A_nA + Z_2$ $Z_2A_nA \xrightarrow{k_p^{(2)}} Z_2A_{n+1}$ $Z_1A_n + Z_1X \xrightleftharpoons{K_X^{(1)}} Z_1A_nX + Z_1$ $Z_1A_nX \xrightarrow{k_t^{(1)}} C_n + Z_1$ $Z_2A_n + Z_2X \xrightleftharpoons{K_X^{(2)}} Z_2A_nX + Z_2$ $Z_2A_nX \xrightarrow{k_t^{(2)}} C_n + Z_2$	$\frac{k_t^{(1)}k_p^{(2)}K_X^{(1)}K_A^{(2)}K_a}{k_p^{(1)}k_t^{(2)}K_X^{(2)}K_A^{(1)}K_x}$
4	$Z_1A_n + Z_1A \xrightleftharpoons{K_A^{(1)}} Z_1A_nA + Z_1$ $Z_1A_nA \xrightarrow{k_p^{(1)}} Z_1A_{n+1}$ $Z_1A_n \xrightarrow{k_t^{(1)}} C_n + Z_1Y$ $Z_2A_n + Z_2A \xrightleftharpoons{K_A^{(2)}} Z_2A_nA + Z_2$ $Z_2A_nA \xrightarrow{k_p^{(2)}} Z_2A_{n+1}$ $Z_2A_n \xrightleftharpoons{K_t^{(2)}} C_n + Z_2Y$	$\frac{k_t^{(1)}k_p^{(2)}K_A^{(2)}}{k_p^{(1)}k_t^{(2)}K_A^{(1)}}K_a$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Herington E.F.G.* // *Chem. Ind.* 1946. P. 347.
2. *Friedel R.A., Anderson R.B.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1950. V. 72. P. 1212, 2307.
3. Глебов Л.С., Клигер Г.А. // *Успехи химии.* 1994. Т. 63. № 2. С. 192.
4. *Huff G.A., Sutterfield C.N.* // *J. Catal.* 1984. V. 85. № 2. P. 370.
5. *Tau L.-M., Dabbagh H., Bao S., Davis B.H.* // *Catalysis Letters.* 1990. V. 7. P. 127.
6. Якубович М.Н., Чернобаев И.И., Павленко Н.В. // *Теорет. и эксперим. химия.* 1996. Т. 32. № 5. С. 300.
7. Якубович М.Н., Чернобаев И.И., Павленко Н.В. // *Там же.* 1998. Т. 34. № 6. С. 290.
8. *Anderson R.D.* *Catalysis* / Ed. by P.H. Emmet. N. Y.: Reinhold Pub. Corp., 1956. V. IV. 257 p.
9. *Bukur D.B., Koranne M., Long X. et al.* // *Appl. Catal. A: General.* 1995. V. 126. P. 85.
10. *Patzlaff J., Liu Y., Graffman C., Gaube J.* // *Ibid.* 1999. V. 186. P. 109.
11. *Brady R.C., Pettit R.J.* // *Am. Chem. Soc.* 1981. V. 103. № 5. P. 1287.
12. Ланидус А.Л., Крылова А.Ю. // *Успехи химии.* 1998. Т. 67. С. 1032.
13. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. *Химия каталитического гидрирования.* М.: Мир, 1987. 245 с.
14. *Schulz H.* // *Applied Catal. A: General.* 1999. V. 186. P. 3.
15. *McCandlish L.E.* // *J. Catal.* 1983. V. 83. P. 362.

УДК 541.124;541.128.12

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА
НА ЦИРКОНИЙГИДРИДНЫХ ЦЕНТРАХ,
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ SiO₂

© 2003 г. Л. Ю. Устынюк, Д. В. Беседин, В. В. Лунин, Ю. А. Устынюк

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

E-mail: leila@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 29.07.2002 г.

Методом функционала плотности (DFT) исследованы модельные реакции для каталитической полимеризации этилена на гидридах циркония ($\equiv\text{Si-O}$)₃Zr^{IV}H, ($\equiv\text{Si-O}$)₂Zr^{IV}H₂ и ($\equiv\text{Si-O}$)₂Zr^{III}H, иммобилизованных на поверхности силикагеля. Показано, что моногидриды и дигидриды Zr(IV) способны катализировать полимеризацию олефинов в мягких условиях и характеризуются близкими значениями энергии активации роста цепи; гидриды трехвалентного циркония напротив не могут выступать в качестве катализаторов полимеризации в рассмотренной системе.

Каталитическая система полимеризации олефинов на основе гидридов циркония, иммобилизованных на поверхности кремнезема, исследованная Ермаковым и сотр. в середине 70-х годов [1–4], в последние годы привлекает особое внимание исследователей в связи с ее способностью также катализировать гидрогенолиз связей С–С в алканах в мягких условиях, что было показано Бассе и сотр. [5–10]. Относительно природы активных центров в системах Ермакова–Бассе нет полной ясности. Данные ИК-спектроскопии [4, 6] указывают на присутствие более чем одного типа гидридов циркония, а данные ЭПР [1, 2] – на присутствие некоторого количества соединений трехвалентного циркония, содержание которых достигает 5% от общего количества нанесенного циркония. В настоящее время в качестве наиболее вероятных каталитических центров полимеризации олефинов и гидрогенолиза алканов принято рассматривать поверхностные гидриды ($\equiv\text{Si-O}$)₃ZrH [5, 7]. Отмечается также возможность участия в каталитических процессах центров ($\equiv\text{Si-O}$)₂ZrH₂ [3, 4].

В продолжение наших исследований полимеризации олефинов и активации С–Н-связей алканов на координационно ненасыщенных соединениях Ti и Zr [11–18] в настоящей работе мы изучили механизмы каталитической полимеризации олефинов (на примере этилена) на модельных соединениях 1–3 (схемы 1–3) в рамках метода DFT. Все расчеты выполнены в рамках того же подхода, что и в [11]. Использована оригинальная программа “Природа” [19], функционал PBE [20] и расширенные базисные наборы функций гауссова типа. Выбор модельных соединений также обоснован в [11]. Оптимизация геометрии проводится без ограничений на симметрию молекулы.

Тип стационарных точек определен на основе анализа вторых производных энергии по координатам.

На схеме 1 представлен механизм полимеризации этилена на моногидридных центрах 1, аналогичный предложенному ранее в [8–10] для ($\equiv\text{Si-O}$)₃ZrH. Наиболее важные геометрические параметры интермедиатов и переходных состояний, представленных на схеме 1, приведены в таблице, а энергетическая диаграмма для этой последовательности превращений – на рис. 1. Первая стадия процесса – внедрение молекулы этилена по связи Zr–H (превращения 1 → 4 → 5 → 6) термодинамически выгодна ($\Delta E = -35.1$, $\Delta G_{298} = -23.5$ ккал/моль), а соответствующий ей энергетический барьер 5 незна-

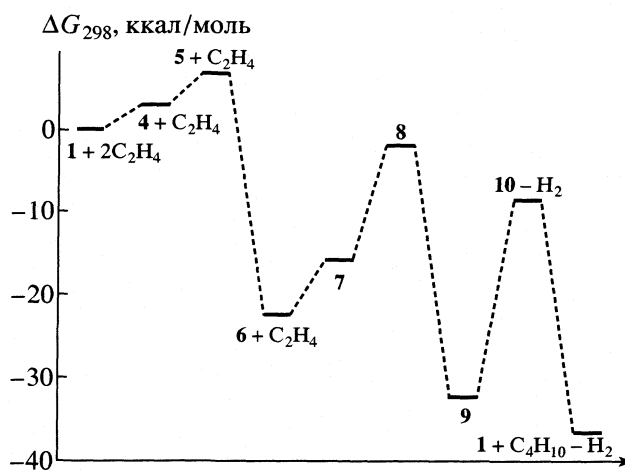
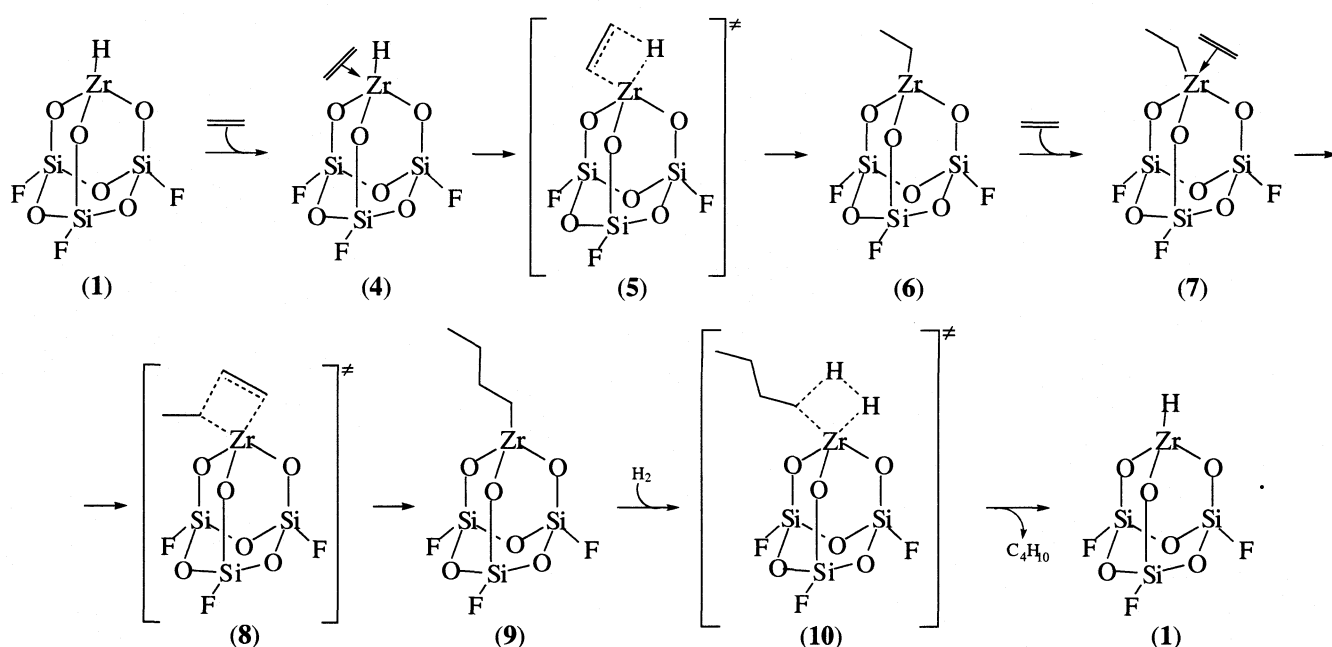


Рис. 1. Энергетическая диаграмма для реакции этилена с моногидридами четырехвалентного циркония 1 (схема 1).



чителен ($\Delta E^\ddagger = 3.0$, $\Delta G_{298}^\ddagger = 3.9$ ккал/моль относительно 4).

Рост полимерной цепи, т.е. последовательное внедрение молекул этилена по связи Zr-C, представлен на схеме 1 превращениями $6 \rightarrow 7 \rightarrow 8 \rightarrow 9$. Рассчитанные величины ΔE и ΔG_{298} для последовательности превращений $6 \rightarrow 9$ составляют -26.0 и -10.7 ккал/моль соответственно. Наибольшей энергией на пути реакции обладает переходное состояние 8 ($\Delta E^\ddagger = 10.7$, $\Delta G_{298}^\ddagger = 14.0$ ккал/моль относительно 7), и превращение $7 \rightarrow 8 \rightarrow 9$ является скоростьопределяющей стадией всего процесса полимеризации.

Каталитический центр 1 регенерируется в результате гидрогенолиза связи Zr-C в соединении 9 через переходное состояние 10. Это превращение связано с преодолением энергетического барьера $\Delta E^\ddagger = 13.2$, $\Delta G_{298}^\ddagger = 24.1$ ккал/моль (относительно 9) и сопровождается выигрышем в энергии ($\Delta E = -5.3$, $\Delta G_{298} = -2.9$ ккал/моль). Таким образом, вся последовательность превращений с учетом последней стадии описывается уравнением реакции $2C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_4H_{10}$. Тепловой эффект этой реакции ($\Delta H^\circ = -55.1$ ккал/моль, $\Delta F^\circ = -28.5$ ккал/моль), рассчитанный из стандартных энергий образования [21], находится в хорошем согласии с данными нашего расчета ($\Delta E = -66.5$, $\Delta H_{298} = -57.3$ ккал/моль и $\Delta G_{298} = -37.1$ ккал/моль).

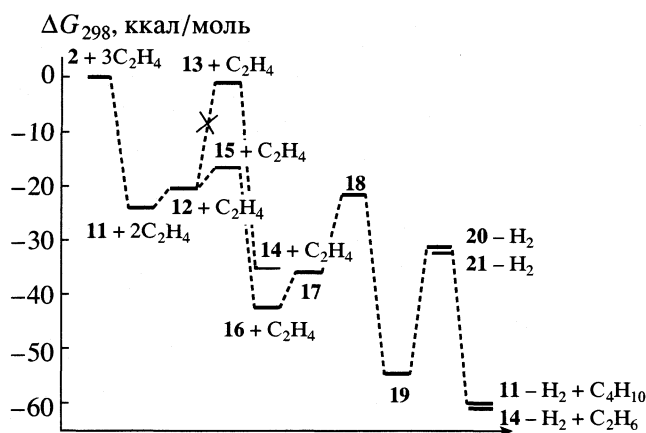
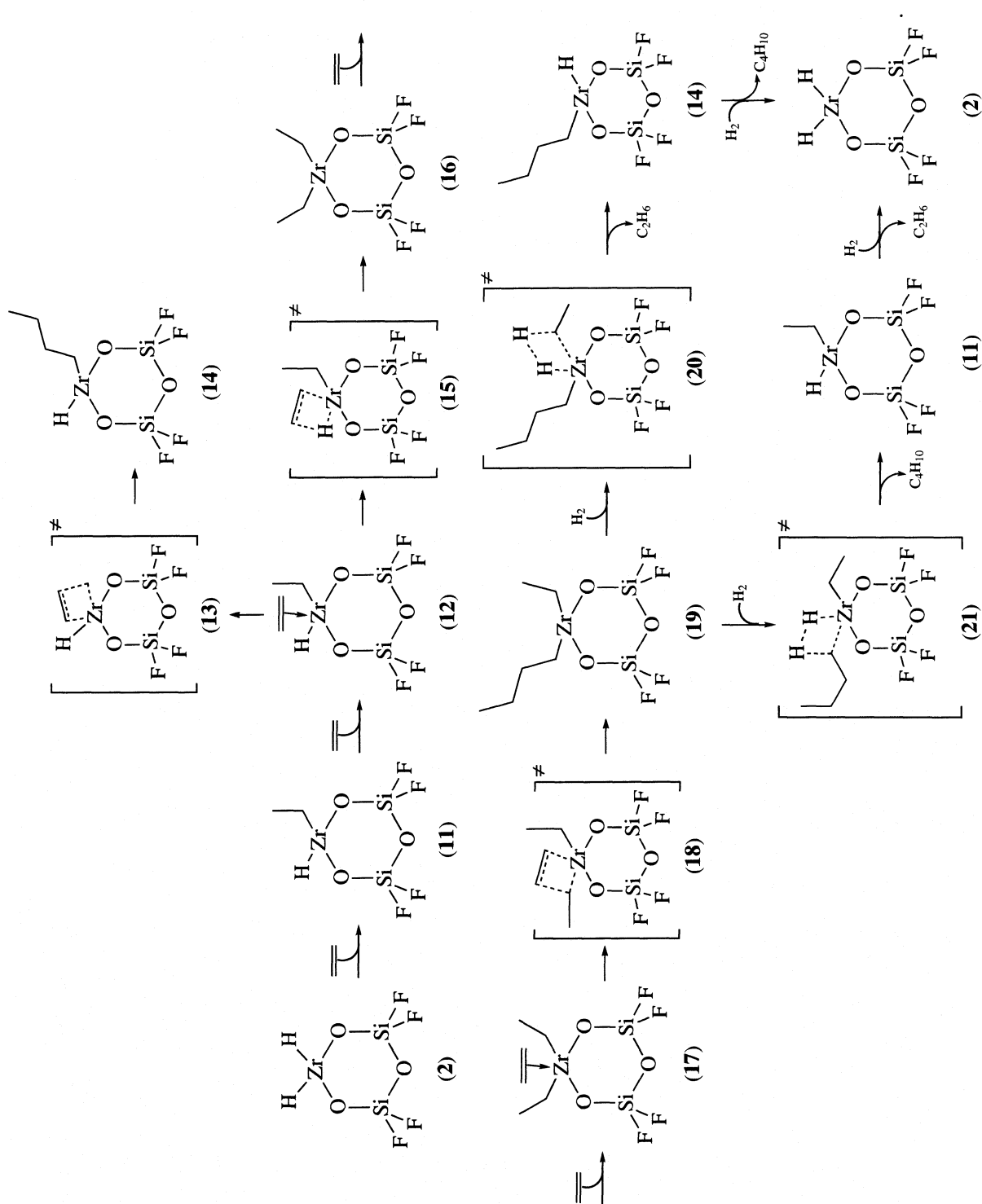
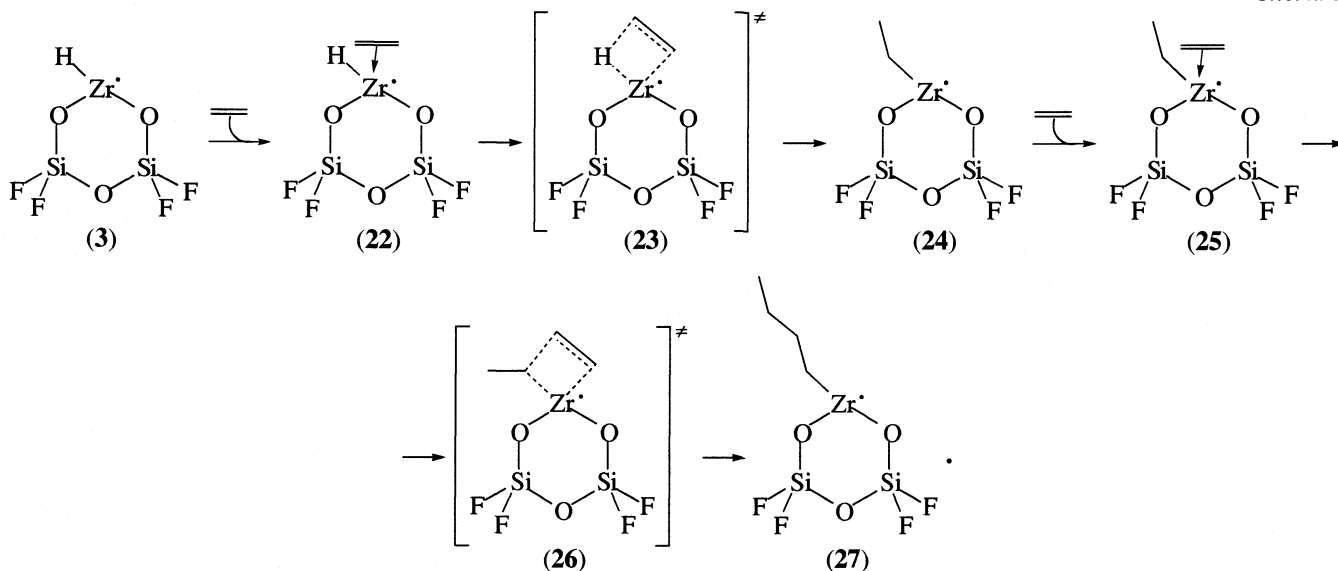


Рис. 2. Энергетическая диаграмма для реакции этилена с диглидами четырехвалентного циркония 2 (схема 2).

Полимеризация этилена на диглидидных центрах 2 (схема 2, таблица, рис. 2) начинается аналогично с внедрения молекулы этилена по одной из связей Zr-H катализатора (превращение $2 \rightarrow 11$). Оно протекает без образования предреакционного комплекса, безбарьерно и сопровождается выигрышем в энергии ($\Delta E = -38.7$, $\Delta G_{298} = -24.9$ ккал/моль). Взаимодействие этильного производного 11 с этиленом приводит к образованию комплекса 12. Дальнейшие превращения этого комплекса могут протекать по двум различным каналам (см. схему 2). Первый канал представляет собой внедрение этилена по второй связи Zr-H (превращения $12 \rightarrow 15 \rightarrow 16$). Протекание реакции по этому каналу связано с преодолением небольшого энергетического барьера 15 ($\Delta E^\ddagger = 1.9$, $\Delta G_{298}^\ddagger = 3.8$ ккал/моль относительно 12) и сопро-

Схема 2





вождается значительным выигрышем в энергии ($\Delta E = -24.4$, $\Delta G_{298} = -22.2$ ккал/моль). Вторым возможным путем превращения комплекса **12** является внедрение этилена по связи Zr-C (превращения **12** \rightarrow **13** \rightarrow **14**). Этот процесс также является термодинамически выгодным ($\Delta E = -17.9$, $\Delta G_{298} = -14.9$ ккал/моль), но связан с преодолением значительно более высокого энергетического барьера **13** ($\Delta E^\ddagger = 15.9$, $\Delta G_{298}^\ddagger = 19.2$ ккал/моль относительно **12**). Сравнение энергетических характеристик путей превращения **12** позволяет предположить, что вероятность протекания превращений **12** \rightarrow **15** \rightarrow **16** существенно выше, чем **12** \rightarrow **13** \rightarrow **14**. Поэтому в качестве дальнейших превращений дигидридных центров при полимеризации этилена мы рассматриваем превращения соединения **16**.

Рост полимерной цепи, в ходе которого происходит внедрение этилена по одной из связей Zr-C в **16**, представлен на схеме 2 последовательностью превращений **16** \rightarrow **17** \rightarrow **18** \rightarrow **19**. Этот процесс термодинамически выгоден ($\Delta E = -26.0$, $\Delta G_{298} = -12.5$ ккал/моль). Переходное состояние **18** обладает наивысшей энергией на пути реакции ($\Delta E^\ddagger = 9.5$, $\Delta G_{298}^\ddagger = 14.3$ ккал/моль относительно **17**), поэтому превращение **17** \rightarrow **18** \rightarrow **19** определяет скорость процесса в целом.

Регенерация каталитического центра осуществляется в результате последовательного гидрогенолиза связей Zr-C в соединении **19**. При этом в качестве промежуточных соединений могут образовываться уже рассмотренные выше соединения: либо *n*-бутильное производное **14** (через переходное состояние **20**), либо этильное производное **11** (через переходное состояние **21**). Анализ термодинамических и кинетических параметров этих процессов указывает на примерно равную вероятность их протекания, поскольку они характеризуются очень близкими величинами ΔG_{298} (-5.9 ккал/моль для превращения **19** + H₂ \rightarrow **14** + C₂H₆ и -5.4 ккал/моль для превращения **19** + H₂ \rightarrow **11** + C₄H₁₀) и ΔG_{298}^\ddagger (энергии переходных состояний **20** и **21** составляют 23.7 и 23.5 ккал/моль, соответственно, относительно **19** + H₂).

Сравнение энергетических характеристик для превращения этилена на цирконийгидридных центрах **1** и **2** приводит к выводу, что в обоих случаях они должны протекать при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ с заметными скоростями. Как уже было сказано выше, в реальной каталитической системе Ермакова-Бассе всегда присутствует заметное количество Zr(III), причем структура соответствующая

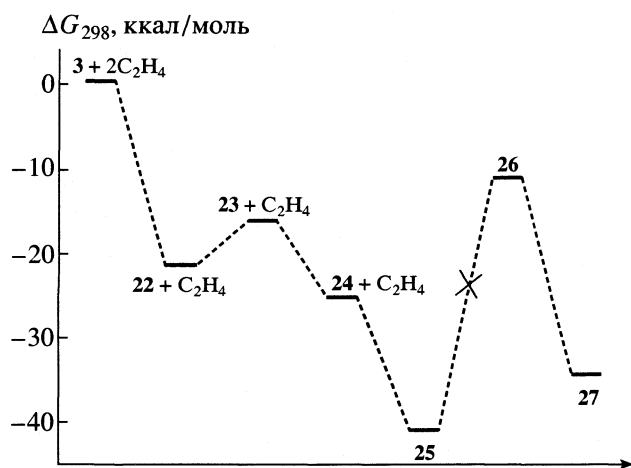
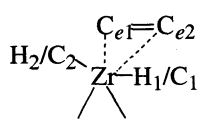


Рис. 3. Энергетическая диаграмма для реакции этилена с гидридами трехвалентного циркония **3** (схема 3).

Избранные геометрические параметры (d , Å) интермедиатов и переходных состояний для реакций, представленных на схемах 1–3

	Zr-H ₁	Zr-H ₂	Zr-C ₁	Zr-C ₂	Zr-C _{e1}	Zr-C _{e2}	C _{e1} -C _{e2}
1	1.89	–	–	–	–	–	–
4	1.89	–	–	–	2.95	2.97	1.35
5	1.93	–	–	–	2.55	2.72	1.38
6	–	–	2.24	–	–	–	–
7	–	–	2.25	–	3.07	3.07	1.34
8	–	–	2.36	–	2.39	2.65	1.40
9	–	–	2.24	–	–	–	–
10	2.04 ^a	–	2.39 ^b	–	–	–	–
2	1.87	1.87	–	–	–	–	–
11	2.24 ^c	1.88	2.22	–	–	–	–
12	2.28 ^c	1.88	2.23	–	2.94	2.93	1.35
13	–	1.86	2.39	–	2.35	2.61	1.42
14	2.21 ^c	1.88	2.22	–	–	–	–
15	2.23 ^c	1.90	2.23	–	2.58	2.73	1.38
16	–	–	2.23	2.23	–	–	–
17	–	–	2.25	2.25	3.10	3.11	1.34
18	–	–	2.34	2.24	2.44	2.66	1.39
19	–	–	2.23	2.23	–	–	–
20	–	2.00 ^a	2.26	2.41 ^b	–	–	–
21	2.00 ^a	–	2.41 ^b	2.25	–	–	–
3	1.87	–	–	–	–	–	–
22	1.86	–	–	–	2.41	2.50	1.40
23	1.89	–	–	–	2.33	2.52	1.42
24	2.20 ^c	–	2.23	–	–	–	–
25	–	–	2.23	–	2.42	2.43	1.41
26	–	–	2.46	–	2.27	2.56	1.45
27	2.16 ^c	–	2.23	–	–	–	–

Обозначения: ^a – образующаяся связь, ^b – разрывающаяся связь, ^c – β-агостическая связь.

щих поверхностных соединений неизвестна. Рассмотрим в качестве модели поверхностного гидрида ($\equiv\text{Si}-\text{O}$)₂Zr^{III}H соединение **3** и оценим возможность протекания процесса полимеризации этилена на гидридных центрах трехвалентного циркония **3** (схема 3, таблица, рис. 3). Аналогично рассмотренным выше случаям, процесс полимеризации начинается с внедрения молекулы этилена по связи Zr–H (превращения **3** → **22** → **23** → **24**). Следует отметить важное отличие предреакционного комплекса **22** от рассмотренных выше комплексов **4** и **12**. Он является более прочным ($\Delta E = -33.6$ ккал/моль относительно невзаимодействующих реагентов **3** + этилен). Достаточно короткие расстояния Zr–C_{e1} и Zr–C_{e2}

(таблица) обусловлены координационной ненасыщенностью Zr в соединении **3**. Превращение **3** + C₂H₄ → **22** характеризуется величиной $\Delta H_{298} = -33.0$ ккал/моль – столь значительной, что становится возможной компенсация потерь энтропии при образовании комплекса **22**. Величина ΔG_{298} этого превращения составляет -22.0 ккал/моль.

Вследствие термодинамической устойчивости комплекса **22** его превращение в первичный продукт внедрения **24** связано с преодолением несколько более высокого энергетического барьера **23** ($\Delta E^\ddagger = 4.8$, $\Delta G_{298}^\ddagger = 5.1$ ккал/моль относительно **22**) и сопровождается меньшим выигрышем в энергии (ΔE и ΔG_{298} превращения **22** → **24** со-

ставляют -6.0 и -4.0 ккал/моль соответственно) по сравнению с аналогичными реакциями моногидридов и дигидридов четырехвалентного циркония. Тем не менее, суммарный энергетический эффект внедрения этилена по связи $Zr-H$ ($3 + C_2H_4 \rightarrow 24$) оказывается даже несколько более высоким ($\Delta E = -39.6$, $\Delta G_{298} = -25.9$ ккал/моль).

Прочность связывания этилена соединениями трехвалентного циркония оказывает еще большее влияние на возможность превращений $24 \rightarrow 25 \rightarrow 26 \rightarrow 27$. Образование комплекса 25 ($\Delta E = -27.8$ ккал/моль относительно $24 + C_2H_4$) также характеризуется отрицательной величиной ΔG_{298} (-16.2 ккал/моль). Дальнейшие превращения $25 \rightarrow 26 \rightarrow 27$ связано с преодолением значительного энергетического барьера 26 на пути реакции ($\Delta E^\ddagger = 28.1$, $\Delta G_{298}^\ddagger = 30.0$ ккал/моль относительно 25). Такое превращение оказывается термодинамически невыгодным. Величины ΔE и ΔG_{298} превращения $25 \rightarrow 27$ составляют 1.6 и 5.4 ккал/моль соответственно. Поэтому гидриды трехвалентного циркония, в случае если они действительно присутствуют в каталитической системе Ермакова–Бассе, не могут конкурировать с гидридами четырехвалентного циркония в качестве каталитических центров полимеризации олефинов. Этот вывод согласуется с экспериментально наблюдаемым уменьшением активности катализатора в реакции полимеризации этилена при увеличении в нем процентного содержания трехвалентного циркония [1].

В нашей ранней работе [11] было исследовано взаимодействие модельных соединений **1** и **2** с метаном, приводящее к разрыву C–H-связи метана и образованию продуктов $(\equiv Si-O)_3ZrCH_3$ и $(\equiv Si-O)_2Zr(H)CH_3$ соответственно. При этом было показано, что экспериментальные активационные параметры для изотопного H/D-обмена в метане [22], катализируемого поверхностными металлгидридными центрами в системе Ермакова–Бассе, лучше согласуются с рассчитанными нами величинами для дигидридов **2**, чем для моногидридов **1**. Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что центры **1** и **2** характеризуются близкими значениями высоты энергетического барьера реакции роста цепи (**8** и **18** соответственно). Поэтому оба типа поверхностных центров способны катализировать полимеризацию олефинов в мягких условиях. Гидриды трехвалентного циркония, напротив, не могут выступать в качестве катализаторов полимеризации олефинов в рассмотренной системе.

Авторы благодарят Д.Н. Лайкова, И.Э. Нифантьева и Э.А. Фушман за полезные обсуждения и помощь при подготовке данной статьи. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 01-03-33307, № 02-03-32781).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захаров В.А., Дудченко В.К., Миньков А.И. и др. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 3. С. 738.
2. Дудченко В.К., Захаров В.А., Ечевская Л.Г. и др. // Там же. 1978. Т. 19. № 2. С. 354.
3. Захаров В.А., Дудченко В.К., Колчин А.М., Ермаков Ю.И. // Там же. 1976. Т. 16. № 3. С. 808.
4. Zakharov V. A., Dudchenko V. K., Paukshtis E. A. et al. // J. Mol. Catal. 1977. V. 2. P. 421.
5. Quignard F., Choplin A., Basset J.-M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1991. P. 1589.
6. Quignard F., Lecuyer C., Choplin A., Basset J.-M. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994. P. 1153.
7. Corker J., Lefebvre F., Lecuyer C., Dufaud V. et al. // Sci. 1996. V. 271. P. 966.
8. Dufaud V., Basset J.-M. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. P. 806.
9. Lefebvre F., Thivolle-Cazat J., Dufaud V. et al. // Appl. Catal. 1999. V. 182. P. 1.
10. Lefebvre F., Basset J.-M. // J. Mol. Catal. 1999. V. 146. P. 3.
11. Устынюк Л.Ю., Устынюк Ю.А., Лайков Д.Н., Лунин В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. Т. 50. № 11. С. 1959.
12. Устынюк Л.Ю., Устынюк Ю.А., Лайков Д.Н., Лунин В.В. // Там же. 1999. Т. 48. № 12. С. 2248.
13. Ustyniuk Yu. A., Ustyniuk L. Yu., Laikov D. N., Lunin V. V. // J. Organomet. Chem. 2000. V. 597. P. 182.
14. Нифантьев И.Э., Устынюк Л.Ю., Лайков Д.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. Т. 49. № 7. С. 1168.
15. Нифантьев И.Э., Устынюк Л.Ю., Лайков Д.Н. // Там же. 2000. Т. 49. № 10. С. 1754.
16. Устынюк Л.Ю., Устынюк Ю.А., Лайков Д.Н., Лунин В.В. // Там же. 2001. Т. 50. № 3. С. 359.
17. Nifant'ev I. E., Ustyniuk L. Yu., Laikov D. N. Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization/Ed. by R. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes. Berlin: Springer Verlag, 2001. P. 72.
18. Nifant'ev I. E., Ustyniuk L. Yu., Laikov D. N. // Organometallics. 2001. V. 20. P. 5375.
19. Laikov D. N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
20. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
21. Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М.: ГИФМЛ, 1962. С. 183.
22. Casty G. L., Matturro M. G., Myers G. R., Reynolds R. P., Hall R. B. // Organometallics. 2001. V. 20. P. 2246.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124:628.3

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ОЗОНА С МОДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ЛИГНИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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

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

Поступила в редакцию 31.07.2002 г.

Изучена кинетика окисления озоном фенольных соединений, моделирующих структурную единицу макромолекулы лигнина (фенол, пирокатехин, гваякол, 2,6-диметоксифенол, ванилин, ванилиновая кислота, феруловая кислота). Предложены кинетические схемы и определены константы скорости реакций при различных значениях рН. Показано, что величина рН среды оказывает исключительно сильное влияние на реакционную способность исследованных соединений, причем скорость окисления озоном ионизированных форм на несколько порядков выше, чем неионизированных. Рассмотрено влияние природы заместителей в ароматическом кольце на реакционную способность мономерных моделей лигнина.

Сведения о константах скорости окисления озоном модельных соединений лигнина необходимы для того, чтобы охарактеризовать реакционную способность различных структурных элементов и связей его макромолекулы, выяснить основные пути превращения лигнина и оптимизировать процесс озонирования для решения определенных технологических задач. Настоящая работа продолжает исследование кинетики озонлиза мономерных моделей лигнина [1]. В [1] было изучено влияние рН на количество расходуемого в реакции озона. Цель данной работы состояла в определении констант скорости реакции в кислой и щелочной средах.

Известно, что реакции озона с фенолами являются многостадийными, и их кинетическое описание представляет определенные трудности. Ранее нами предложен метод решения обратных кинетических задач для реакций с участием озона, проводимых в барботажном реакторе [2, 3]. С использованием этого метода в настоящей работе определены константы скорости реакций озона с фенолом, пирокатехином (1,2-дигидроксibenзолом), гваяколом (2-метоксифенолом), 2,6-диметоксифенолом, ванилином (4-гидрокси-3-метоксibenзальдегидом), ванилиновой (4-гидрокси-3-метоксibenзойной) и феруловой (3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)проп-2-еновой) кислотами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали реактивы фирмы "Fluka". Водные растворы с необходимым значением рН готовили с помощью 0.2 М К, Na-фосфатного буфера (рН 8.0) и фосфорной кислоты (рН 1.5). Озонирование проводили при комнатной температуре в барботажном реакторе в специальной установке,

описанной в [1, 4]. Озон получали из воздуха в лабораторном стеклянном озонаторе. Начальная концентрация озона составляла $\approx 1 \times 10^{-3}$ моль/л, объемная скорость потока газовой смеси 9 л/ч, объем реакционного раствора 20 мл. В процессе озонирования анализировали концентрацию озона в газовой фазе на входе и выходе из реактора с помощью озонметра "МедОзон". При необходимости отбирали пробы реакционного раствора для исследования УФ-спектров. УФ-спектры растворов регистрировали на приборе Cary 3E Varian.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости концентрации озона в газовой фазе на выходе из реактора от времени озонирования, полученные для модельных соединений лигнина гваяцильного ряда в кислой и щелочной средах. Для определения констант скорости реакций из этих данных использовали предложенный в работах [2, 3] метод. В основе рассматриваемой кинетической модели барботажного реактора лежат допущения, что в реакциях принимает участие только растворенный озон, и диффузионные процессы и растворение озона протекают намного быстрее, чем реакция озона с окисляемым веществом. В этом случае для любой кинетической схемы, состоящей из n стадий, каждая из которых представляет собой бимолекулярное взаимодействие исходного вещества или промежуточного продукта с озоном, решение системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику реакции, можно представить в виде

$$y/[A]_0 = \alpha[1 - \beta_1 \exp(-k_1 Kx) - \dots - \beta_i \exp(-k_i Kx)],$$

$$i = 1, \dots, n, \quad (1)$$

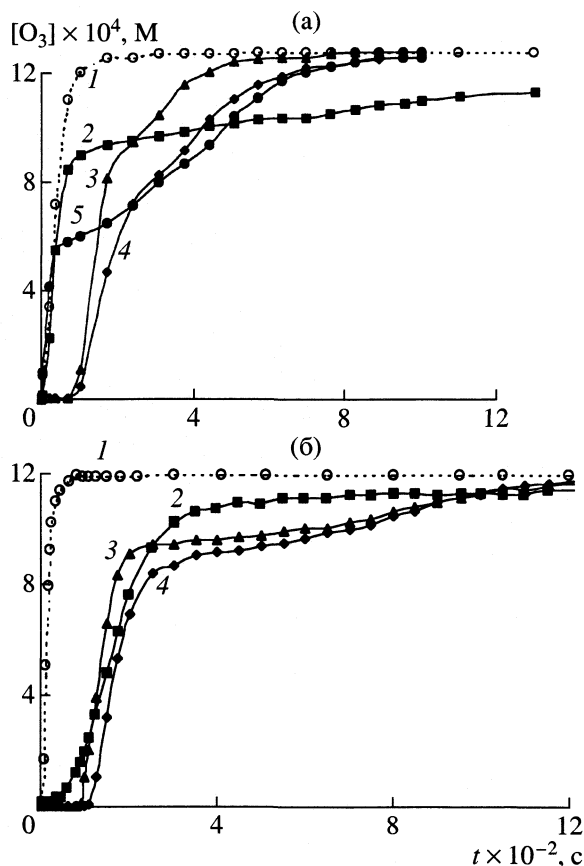


Рис. 1. Зависимости концентрации озона на выходе из реактора от времени озонирования модельных соединений гваяцильного ряда при $[A]_0 = 5 \times 10^{-3} M$, pH 1.5 (а) и 8.0 (б); 1 – растворитель, 2 – ванилиновая кислота, 3 – гваякол, 4 – феруловая кислота, 5 – ванилин.

где

$$x = \int_0^t c dt, \quad y = W \int_0^t (c_0 - c) dt - Kc,$$

c_0 и c – концентрации озона в газовой фазе на входе и выходе из реактора в момент времени t , $[A]_0$ – начальная концентрация окисляемого вещества; W – удельная скорость подачи газовой смеси ($W = \omega/V$, ω – объемная скорость подачи газовой смеси, V – объем раствора), K – константа распределения озона между раствором и газовой фазой, k_i – константы скорости отдельных стадий, β_i – соответствующие функции от констант скорости, значения которых зависят от механизма процесса, α – стехиометрический коэффициент реакции.

Величины x и y (количество озона, вступившего в реакцию к моменту времени t) легко определяются из кинетических кривых $c(t)$. Представляя экспериментальные данные в виде зависимости $y(x)$ и аппроксимируя ее уравнением (1), можно найти константы скорости k_i . Для примера на рис. 2 представлены экспериментальные данные для ва-

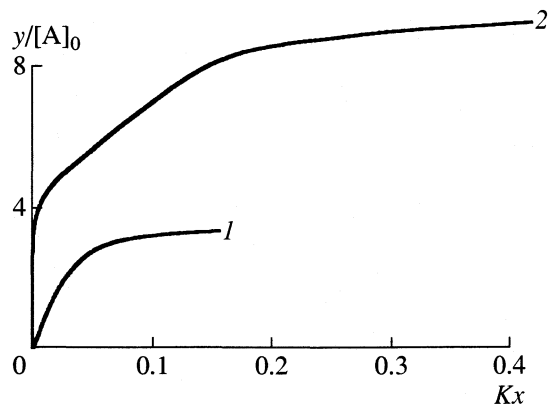


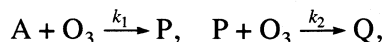
Рис. 2. Экспериментальные данные по кинетике поглощения озона растворами ванилина, представленные в координатах уравнения (1), при различных значениях pH: 1 – 1.5, 2 – 8.0; $[A]_0 = 5 \times 10^{-3} M$.

нилина в координатах уравнения (1). При pH 1.5 кинетика поглощения озона удовлетворительно описывается одностадийной ($n = 1$), а при pH 8.0 – двухстадийной ($n = 2$) кинетической схемой. Найденные таким способом константы скорости реакций модельных соединений с озоном и стехиометрические коэффициенты соответствующих стадий представлены в таблице.

Анализ УФ-спектров озонированных растворов позволяет провести независимую оценку кинетических констант и соотнести их с определенными стадиями процесса.

На рис. 3 представлена динамика спектральных изменений при озонировании гваякола, ванилина и феруловой кислоты при pH 1.5. Уменьшение оптической плотности в максимумах поглощения свидетельствует о разрушении ароматической структуры. В случае гваякола (а также фенола, пирокатехина, 2,6-диметоксифенола) можно наблюдать за превращениями промежуточных продуктов – рост, а затем падение оптического поглощения в области 240–260 нм, связаны с образованием и последующим разрушением интермедиатов типа хинонов и муконовых производных [5, 6].

В работе [7] предложен метод, позволяющий оценить константы скорости реакции, исходя из зависимости оптической плотности озонируемого раствора D_λ от времени. Если допустить, что окисление исходного вещества А протекает по двухстадийной схеме, включающей образование промежуточного продукта Р и конечного Q:



причем вещество Q не поглощает в данной области спектра, то изменение оптической плотности раствора в ходе озонирования D описывается уравнением:

$$D = [A]_0 [b_1 \exp(-k_1 Kx) - b_2 \exp(-k_2 Kx)], \quad (2)$$

Константы скорости и стехиометрические коэффициенты отдельных стадий реакций фенолов с озоном ($[A]_0 = 5 \times 10^{-3}$ М, $[O_3]_0 = 1.2 \times 10^{-3}$ М)

Соединения	$k_1 \times 10^{-2}$	α	$k_2 \times 10^{-2}$	α	$k_1 \times 10^{-2}$	α	$k_2 \times 10^{-2}$	α
	pH 1.5				pH 8.0			
Фенол	0.1	3			9.5	4	0.09	4
	0.1 (238)				11.0 (240)			
Пирокатехин	2.05	2	0.22	1	≥ 124	4	0.04	2
	2.62 (245)				160 (248)			
Гваякол	14.8	2	0.36	1	≥ 140	4	0.08	4
	31.0 (245)				310 (246)			
2,6-Диметокси-фенол	≥ 146.5	2	0.58	1	≥ 170	4	0.06	4
	207.2 (250)				285 (250)			
	232.5 (292)				369 (365)			
Ванилин	0.54	3			140	4	0.09	5
	0.49 (279)							
	0.57 (309)							
Ванилиновая кислота	0.16	3			2.6	4	0.07	3
	0.13 (260)				2.5 (252)			
	0.14 (292)				2.8 (287)			
Феруловая кислота	87.8	1	0.51	3	≥ 180	6	0.09	5
	41.7 (296)		0.29 (296)		149 (309)			
	61.2 (322)		0.20 (322)		168 (286)			

Примечание. В щелочных растворах начальная скорость реакции очень велика и в условиях эксперимента может лимитироваться диффузией, поэтому константы k_1 являются оценочными, показывающими нижний предел величин. В скобках указаны значения λ (нм), при которых изучалась кинетика реакций по изменению оптической плотности.

где $b_1 = \varepsilon_A + \varepsilon_P k_1 / (k_2 - k_1)$, $b_2 = \varepsilon_P k_1 / (k_2 - k_1)$, ε_A , ε_P – молярные коэффициенты экстинкции веществ А и Р, l – длина оптического пути.

Аппроксимируя зависимость $D_\lambda(x)$ уравнением (2), можно определить кинетические константы k_1 и k_2 . При условии $\varepsilon_A \gg \varepsilon_P$, т.е. когда промежуточный продукт Р практически не поглощает, а также при $k_1 \approx k_2$, когда скорости двух стадий соизмеримы, уравнение (2) принимает вид:

$$D = D_0 \exp(-kKx), \quad (3)$$

где D_0 – оптическая плотность раствора в начальный момент времени. Такой одностадийной кинетической схеме удовлетворяют экспериментальные данные для ванилиновой кислоты и ванилина, представленные на рис. 4а.

При условии $\varepsilon_P \gg \varepsilon_A$ и $k_1 \gg k_2$, когда продукт Р поглощает намного больше, чем исходное соединение, а скорость его окисления меньше, из уравнения (2) следует

$$D = [A]_0 \varepsilon_P [1 - \exp(-k_1 Kx)]. \quad (4)$$

Условие $\varepsilon_P \gg \varepsilon_A$ соблюдается в случае фенола, пирокатехина, гваякола и 2,6-диметоксифенола в

области спектра λ –240–260 нм, где исходные соединения имеют минимум на кривой поглощения, а промежуточные продукты реакции (хиноны, муконовые производные) – максимум. Поэтому скорость возрастания оптической плотности при указанных длинах волн характеризует скорость образования этих продуктов из исходных фенолов. Аппроксимируя начальный участок кривой $D_\lambda(x)$ уравнением (4), можно оценить константу начальной скорости реакции k_1 . На рис. 4б представлены экспериментальные данные для гваякола в координатах уравнения (4).

Оценка величины k_2 по уравнению (2) имеет определенные трудности ввиду того, что значение ε_P , как правило, неизвестно.

Значения констант скорости изученных реакций, найденные из УФ-спектров, (k_λ) приведены в таблице. Они удовлетворительно совпадают с величинами, определенными из кинетических кривых поглощения озона.

В соответствии с полученными нами результатами и литературными данными [5, 6, 8, 9], в кислой среде, очевидно, первой стадией реакции фе-

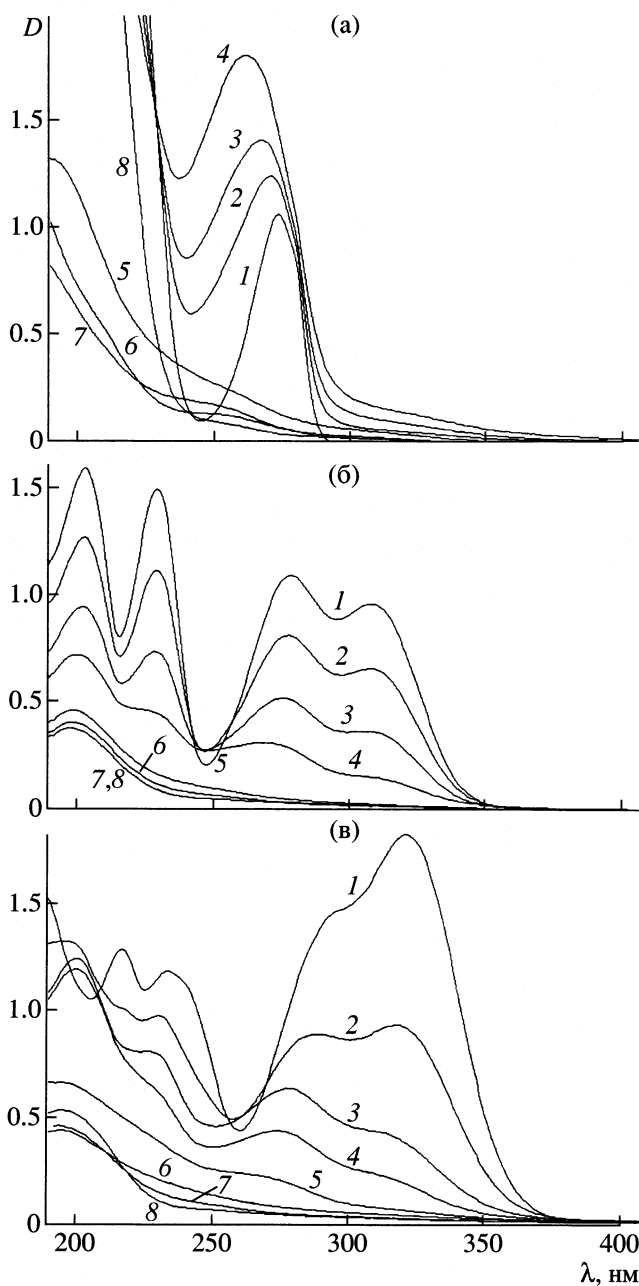


Рис. 3. Изменение УФ-спектров растворов гваякола (а), ванилина (б) и феруловой кислоты (в) при озонировании в кислой среде; $[A]_0 = 5 \times 10^{-3}$ М, $[O_3]_0 = 1.2 \times 10^{-3}$ М, разбавление 1 : 10 (а), 1 : 50 (б, в); расход озона 1 – 0; 2 – 0.5; 3 – 1.5; 4 – 2.5; 5 – 3.0; 6 – 3.3; 7 – 3.9; 8 – 4.1 экв.

нолов с озоном является прямое раскрытие ароматического кольца с образованием производных муконовой кислоты, которые затем окисляются до производных малеиновой и фумаровой кислот и далее до глиоксалевой и щавелевой кислот по схеме, приведенной на рис. 5.

Скорость первой реакции при рН 1.5 сильно зависит от природы заместителей в ароматическом

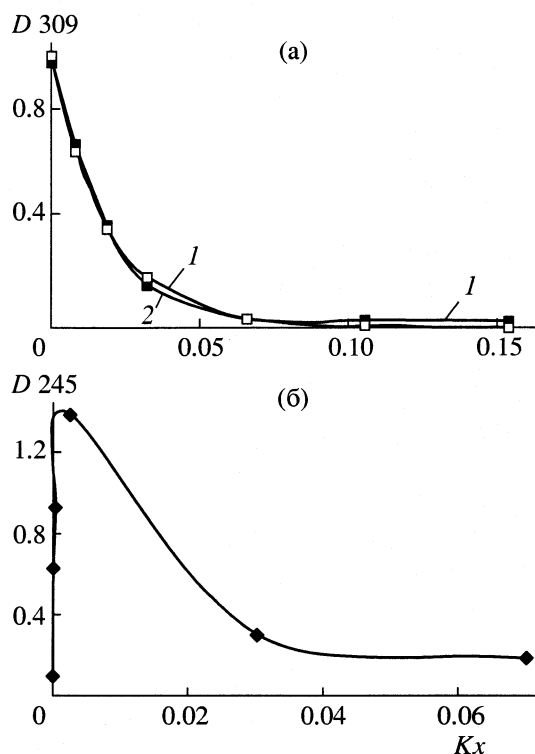
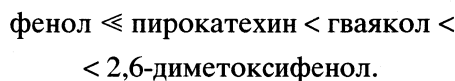


Рис. 4. Зависимости оптической плотности раствора от параметра Kx для ванилина (а) и гваякола (б); $[A]_0 = 5 \times 10^{-3}$ М, $[O_3]_0 = 1.2 \times 10^{-3}$ М, рН 1.5; разбавление 1 : 50 (а), 1 : 10 (б); 1 – эксперимент, 2 – расчет.

ком кольце. Недиссоциированная форма фенола отличается низкой реакционной способностью по отношению к озону. Введение в *орто*-положение электронодонорных заместителей приводит к увеличению константы скорости k_1 на несколько порядков в ряду:



С другой стороны, наличие в *пара*-положении по отношению к фенольному гидроксилу электроноакцепторных групп (карбонильной в ванилине и карбоксильной в ванилиновой кислоте) значительно снижает их реакционную способность по сравнению с гваяколом.

Скорость второй реакции (окисления производных муконовой кислоты) для пирокатехина, гваякола и 2,6-диметоксифенола несколько меньше, чем первой. В противном случае мы не наблюдали бы эти промежуточные продукты в УФ-спектрах. Однако дифференцированное определение констант скорости двух реакций в условиях данного эксперимента затруднено. Найденная константа скорости k_1 является эффективной величиной, характеризующей первую быструю стадию озонлиза, на которую расходуются 2 моля озона.

Вторая, медленная стадия, которой отвечает константа скорости k_2 , представляет собой окис-

ление не поглощающих в области λ –230–350 нм непредельных соединений, таких как производные малеиновой и фумаровой кислот. Для фенола, ванилина и ванилиновой кислоты, обладающих относительно низкой реакционной способностью по отношению к озону, скорости реакций первой и второй стадий соизмеримы, и экспериментальные данные хорошо описываются одностадийной кинетической схемой.

Полученные результаты согласуются с данными [10], согласно которым, модельные соединения лигнина с карбонильными группами отличаются низкой активностью в реакциях с озоном и отсутствием избирательности при раскрытии ароматического кольца.

Окисление озоном феруловой кислоты можно представить как двухстадийный процесс. Первой быстрой стадией, на которую расходуется 1 моль O_3 , очевидно, является разрыв двойной связи, сопряженной с ароматическим кольцом, в результате чего образуется ванилин (или ванилиновая кислота). На возможность такого механизма указывают результаты работы [11]. Последующие реакции с расходом 3 молей озона протекают относительно медленно и характеризуются эффективной константой k_2 , значение которой близко к константам скорости окисления озоном ванилина и ванилиновой кислоты.

Изменения в УФ-спектрах феруловой кислоты при озонировании подтверждают сделанные предположения. Из рис. 3 видно, что после поглощения 1 моля озона спектр образца приобретает вид, характерный для ванилина, и дальнейшие спектральные изменения аналогичны наблюдаемым при озонировании ванилина.

В щелочной среде (рН 8.0) скорость взаимодействия модельных соединений с озоном увеличивается, о чем свидетельствует рост k_1 , особенно заметный для фенола, ванилина и ванилиновой кислоты. Это может быть связано не только с большей реакционной способностью фенолятиона по сравнению с недиссоциированной формой фенола, но и с другим механизмом реакции в щелочной среде.

Согласно [5, 6], в щелочной среде преимущественным направлением реакции является образование на первой стадии ароматических гидроксированных производных (типа пирокатехина и гидрохинона), которые далее превращаются в хиноны и производные муконовой кислоты (рис. 5). Полученные нами результаты также показывают, что на разрушение ароматических структур и систем сопряженных связей в щелочной среде расходуется на 1–2 моля озона больше, чем в кислой [1].

Найденная константа скорости первой стадии k_1 , как и в кислой среде, является эффективной величиной и характеризует взаимодействие с озо-

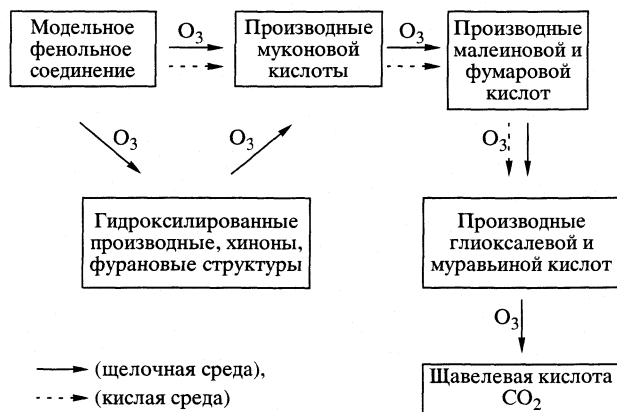


Рис. 5. Предполагаемая схема озонлиза модельных фенольных соединений.

ном не только исходного соединения, но и образующихся на начальных этапах его окисления промежуточных продуктов, поскольку значение стехиометрического коэффициента для первой стадии больше единицы. В качестве таких промежуточных соединений можно предположить гидроксированные производные исходных фенолов, хиноны, фурановые производные, а также муконовые производные [5, 6, 8].

Реакции деметилирования, возможные для метоксилированных производных фенола [10], очевидно, на ранних стадиях окисления не играют заметной роли, поскольку расход озона для различных фенольных соединений одинаков.

Значительно медленнее, с константой скорости k_2 , протекают реакции окисления предельных альдегидов и карбоновых кислот (глиоксалевой, муравьиной и т.д.). Вследствие маленькой скорости этих реакций в кислой среде мы их практически не наблюдаем при озонировании растворов с рН < 3.

Таким образом, значение рН среды является определяющим фактором в процессе озонлиза модельных соединений лигнина. Для кислой среды характерны высокая субстратная специфичность и относительно низкие скорости реакций. В щелочной среде окисление протекает по другому механизму и с большими скоростями, что позволяет на практике осуществлять более глубокую деструкцию фенольных соединений.

Поскольку озонлиз модельных соединений лигнина включает ряд стадий, различающихся по скоростям в несколько десятков раз, то для технологии переработки лигнина это дает принципиальную возможность регулировать и оптимизировать процесс с целью получения тех или иных продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бенько Е.М., Бокова М.Н., Кастерин К.В. и др. // Журн. физ. химии. В печати.
2. Пряхин А.Н., Гусенкова М.М., Кастерин К.В. и др. // Там же. 1998. Т. 72. № 10. С. 1847.
3. Пряхин А.Н., Ковалева В.В., Митрофанова А.Н. и др. // Там же. 1999. Т. 73. № 1. С. 37.
4. Бенько Е.М., Ковалева В.В., Митрофанова А.Н. и др. // Там же. 1994. Т. 68. № 9. С. 1580.
5. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 371 с.
6. Bailey P.S. // Ozonation in Organic Chemistry. N.Y.: Acad. Press, 1982. V. 2. P. 36.
7. Bokova M.N., Benko E.M., Kasterin K.V. et al. // Proc. 15th Ozone World Congress. L., 2001. V. III. P. 227.
8. Moto Massatoshi, Sawada Tasuro, Nakamura Yoshitishi, Suda Hiroshi // J. Chem. Soc. Jap., Chem. And Ind. Chem. 1986. № 4. P. 545.
9. Bertaud F., Croue J.P., Legube B. // Ozone Sci. 2001. V. 23. P. 139.
10. Kratzl K. // Int. Bleaching Conf. 1976. S. 1.
11. Ferron B., Crou J.P., Dore M. // Ozone Sci. and Engineering. 1995. V. 17. P. 687.

СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2003 г. С. Одиллаев, А. Додарбеков

Академия наук Республики Таджикистан, Физико-технический институт, Душанбе

E-mail: ods@ttu.tajik.net

Поступила в редакцию 07.09.2001 г.

На основе кинетических уравнений для одно- и двухчастичных функций распределения, учитывающих вклады пространственной корреляции плотности и корреляций скоростей, исследованы вязкоупругие свойства растворов электролитов. Получены динамические коэффициенты объемной $\eta_v(\omega)$ и сдвиговой $\eta_s(\omega)$ вязкости, а также модули объемной $K(\omega)$ и сдвиговой $\mu(\omega)$ упругости в широком диапазоне частот, которые содержат вклады как трансляционной, так и структурной релаксации. Рассмотрено асимптотическое поведение этих коэффициентов при низких и высоких частотах. Установлено, что при низких частотах объемный модуль упругости стремится к своему адиабатическому значению K_s , сдвиговой модуль упругости – к нулю по закону $\omega^{3/2}$, а коэффициенты объемной и сдвиговой вязкости стремятся к своим статическим значениям как линейные функции $\omega^{1/2}$, что полностью согласуется с результатами, полученными методом молекулярной динамики для жидкостей. Отмечено, что в высокочастотном режиме модули упругости не зависят от частоты и по виду совпадают с высокочастотными модулями упругости, полученными Цванцигом для жидкостей, а коэффициенты вязкости стремятся к нулю пропорционально ω^{-1} .

Широкое использование растворов электролитов требует знания их вязкоупругих, термоупругих, электропроводящих и акустических свойств. Изучению вязкоупругих свойств растворов посвящено достаточное количество теоретических и экспериментальных работ. Особенно актуальным является изучение изменения вязкости, обусловленного вкладами состава раствора, гидратацией, зарядом и формой ионов, приводящим к изменению структуры раствора, а также процессу восстановления равновесия последнего (релаксации).

При наличии внешнего воздействия, нарушается равновесная структура раствора, что обусловлено диссипацией энергии в результате относительных перемещений молекул или целых слоев жидкости, а это приводит как к сдвиговой вязкости, так и к изменению объема жидкости. Если его изменение происходит в течение промежутка времени, меньшего, чем время релаксации, то часть механической энергии переходит в тепло, а мерой этой диссипации и является объемная вязкость. Если изменение объема происходит за время, большее, чем время релаксации, то на каждой стадии процесса имеется возможность для достижения термодинамического равновесия. В этом случае не происходит сколько-нибудь заметной диссипации энергии и дисперсией объемной вязкости можно пренебречь. Однако объемная вязкость существенно влияет на быстрые процессы, например на поглощение звука. В случае низких частот звука объемная вязкость – ста-

тическая, но для звука высокой частоты объемная вязкость меняется, т.е. наблюдается дисперсия. Аналогичная частотная дисперсия имеет место и для сдвиговой вязкости.

Известно, что как в статическом режиме, так и в области дисперсии, объемная вязкость (η_v) во много раз больше чем сдвиговая вязкость (η_s), а ее величина определяется взаимодействием структурных единиц раствора. В воде и водных растворах объемная вязкость возникает, главным образом, вследствие процессов структурной релаксации, т.е. связана с переходом квазикристаллической структуры в более плотноупакованную под действием давления [1].

Действительно, если жидкость подвергать медленному воздействию внешних сил, то вследствие свойства текучести жидкость является вязкой и единственной ее упругой реакцией на внешние силы окажется сопротивление всестороннему сжатию (т.е. характеризуется адиабатическим объемным модулем упругости, сжатия или расширения). Деформация нарушает термодинамическое равновесие в жидкости и ее восстановление сопровождается внутренними релаксационными процессами. Так как эти процессы изменяют давление, противодействующие изменению объема, то модуль объемной упругости жидкости оказывается зависимым от скорости деформации [2]. Иначе обстоит дело при очень быстрых деформациях. В этом случае в жидкостях обнаруживаются упругие свойства такого же рода как в упругом твердом теле, жидкости неньютоновские и подчиняются

обобщенному закону Гука, а уравнения реологии этих жидкостей являются уравнениями Кельвина или Фогта [3–6]. Кроме того, при высоких частотах в жидкостях наряду с высокочастотным объемным модулем упругости появляются высокочастотные сдвиговый (тангенциальный) и термический модули упругости. Последние являются причиной того, что при высокоинтенсивных процессах, когда частота внешних воздействий превышает характерную частоту собственных колебаний жидкости, жидкость ведет себя как аморфное твердое тело. В этом случае наряду с продольным звуком в нем распространяется сдвиговый (поперечный) акустические и высокочастотные тепловые волны (второй звук).

Статистической теории равновесных свойств растворов электролитов и классических систем, посвящено много работ [7, 8]. Общие вопросы зависимости явлений переноса (электропроводности и вязкости) растворов от состава рассмотрены в [9].

Основным достижением неравновесной статистической теории явлений переноса и упругих свойств растворов электролитов является определение кинетических коэффициентов и модулей упругости в двух предельных случаях медленных и быстрых процессов. В основном, существующие теории исходят из предположения об одиночном характеристическом времени релаксации кинетических коэффициентов и модулей упругости, что не является достаточным для описания процесса структурной релаксации. Последний характеризуется широкой областью дисперсии и непрерывным спектром времен релаксации. Кроме того, знание динамических (частотно-зависимых) коэффициентов переноса и модулей упругости, с учетом вкладов различных релаксационных процессов, позволит подробно исследовать дисперсию скорости и коэффициента поглощения звука, а также спектр коллективных мод. Развитию статистической теории вязкоупругих свойств растворов электролитов на основе единого микроскопического подхода с учетом вклада трансляционной и структурной релаксаций посвящена настоящая работа.

Описания системы и исходные кинетические уравнения

Растворы электролитов являются одним из широко распространенных видов смешанных ионно-молекулярных систем. Характерные особенности последних, состоящих из ионов и полярных молекул, связаны со взаимным экранированием электростатических взаимодействий. Наиболее традиционный подход к описанию растворов электролитов основан на осмотическом формализме, при котором изучение раствора сводится к

явному рассмотрению только ионной подсистемы и исключению – молекулярной.

Микроскопическое описание ионно-молекулярных систем, пригодное в широкой области ионных концентраций, следует базировать на последовательном учете всевозможных видов взаимодействия всех структурных единиц, образующих раствор. Изучение равновесной структуры растворов, выбор ионно-молекулярных потенциалов и определение бинарных функций распределения растворов электролитов при различных приближениях приведены в [8]. Мы при исследовании диссипативных процессов в растворах электролитов потенциалы взаимодействия между структурными единицами раствора различной модели и равновесную радиальную функцию распределения считаем известными.

Рассмотрим однофазную, электрически нейтральную, неоднородную по свойствам систему частиц трех сортов: двух противоположно заряженных ионов (катионов и анионов) сортов i и j , и дипольных молекул растворителя (s), которые в общем виде обозначим посредством индексов a и b . Числа, массы и диаметры структурных единиц раствора обозначим через N_a, m_a и d_a ; и N_b, m_b, d_b соответственно. Частицы раствора взаимодействуют посредством потенциала $\Phi_{ab}(|r|, \Omega)$, который состоит из суммы энергии межкатионных Φ_{ij} , ионно-молекулярных Φ_{is} и Φ_{js} , а также межмолекулярных Φ_{ss} взаимодействий. Здесь $r = r_{ab}/d_{ab}$, $r_{ab} = q_2 - q_1$ – межчастичное расстояние, $d_{ab} = (d_a + d_b)/2$, $\Omega_s = (\vartheta_s, \alpha_s)$ – полярные углы, описывающие ориентацию диполя относительно оси, соединяющей центры масс взаимодействующих частиц. Нейтральная среда растворителя создает сопротивление движущимся ионам растворенного вещества, и приводит к гидратации [10]. Согласно [11], макроскопический тензор напряжения $\sigma^{\alpha\beta}$ вязкой жидкости имеет вид

$$\sigma^{\alpha\beta} = K \operatorname{div} u^{\alpha\beta} + \eta_v \operatorname{div} v^{\alpha\beta} + 2\mu(u^{\alpha\beta} - \operatorname{div} u^{\alpha\beta}/3) + 2\eta_s(v^{\alpha\beta} - \operatorname{div} v^{\alpha\beta}/3), \quad (1)$$

где K, μ – модули объемной и сдвиговой упругости, η_v, η_s – коэффициенты объемной и сдвиговой вязкости, u – вектор смещения, $v = du/dt$ – скорость,

$$u^{\alpha\beta} = (1/2)[(\partial u^\alpha/\partial q^\beta) + (\partial u^\beta/\partial q^\alpha)]$$

– тензор деформации,

$$v^{\alpha\beta} = (1/2)[(\partial v^\alpha/\partial q^\beta) + (\partial v^\beta/\partial q^\alpha)]$$

– тензор скорости деформации. При феноменологическом определении (1), коэффициенты K, μ, η_v и η_s определяются из эксперимента или считаются заданными. Определим их на основе микроскопической теории.

В случае малого отклонения состояния раствора от равновесия (в линейном приближении), тен-

зор напряжения микроскопически определяется в следующем виде [12]:

$$\sigma^{\alpha\beta}(q_1, t) = \sum_a (-P_a^k \delta^{\alpha\beta} + K_a^{\alpha\beta}) + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \int \frac{\partial \Phi_{ab}}{\partial r} \frac{r^\alpha r^\beta}{r} n_{ab}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, t) dr, \quad (2)$$

где P_a^k и $K_a^{\alpha\beta}$ – кинетические части давления и тензора вязкого напряжения, определяемые посредством одночастичной функции распределения в виде

$$P_a^k(\mathbf{q}_1, t) = \frac{1}{3} \int (\tilde{p}_a^2 / m_a) f_a(\mathbf{x}_a, t) d\mathbf{p}_a, \quad (3)$$

$$K_a^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t) = \int (\tilde{p}_a^\alpha \tilde{p}_a^\beta - (1/3) \tilde{p}_a^2 \delta^{\alpha\beta}) f_a(\mathbf{x}_a, t) d\mathbf{p}_a / m_a,$$

$\mathbf{x} = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$, p_a^α и $\tilde{p}_a^\beta = p_a^\alpha - m_a v^\alpha(\mathbf{q}_1, t)$ – компоненты импульса и относительного импульса частицы сорта a , $n_{ab}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, t)$ – бинарная плотность

$$n_{ab}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, t) = \int f_{ab}(\mathbf{x}_a, \mathbf{x}_b, t) d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b. \quad (4)$$

Ради удобства положим, что координаты частиц $\mathbf{q}_a = \mathbf{q}_1$, $\mathbf{q}_b = \mathbf{q}_2$, $\mathbf{q}_c = \mathbf{q}_3$ и т.д.

Входящие в (2) параметры, согласно выражениям (3) и (4), являются импульсными моментами одночастичной f_a и двухчастичной f_{ab} функций распределения структурных единиц раствора. Следовательно, необходимо иметь кинетические уравнения для f_a и f_{ab} , описывающие необратимые процессы в растворах электролитов.

В качестве исходных кинетических уравнений для f и f_{ab} , принимаем уравнения, полученные в [12]:

$$\hat{L}_1 f_a + e_a E^\alpha \frac{\partial f_a}{\partial p_a^\alpha} - \sum_b \int \hat{\theta}_{ab} f_{ab} d\mathbf{x}_b = \beta_a \frac{\partial}{\partial p_a^\alpha} \left[\frac{\tilde{p}_a^\alpha}{m_a} f_a + kT \frac{\partial f_a}{\partial p_a^\alpha} \right], \quad (5)$$

$$\hat{L}_{12} f_{ab} + \left(e_a \frac{\partial f_{ab}}{\partial p_a^\alpha} + e_b \frac{\partial f_{ab}}{\partial p_b^\beta} \right) E^\alpha - \hat{\theta}_{ab} f_{ab} - \sum_c \int (\hat{\theta}_{ac} + \hat{\theta}_{bc}) f_{abc} d\mathbf{x}_c = \beta_a \frac{\partial}{\partial p_a^\alpha} \left[\frac{\tilde{p}_a^\alpha}{m_a} + kT \frac{\partial}{\partial p_a^\alpha} \right] f_{ab} + \beta_b \frac{\partial}{\partial p_b^\beta} \left[\frac{\tilde{p}_b^\beta}{m_b} + kT \frac{\partial}{\partial p_b^\beta} \right] f_{ab}, \quad (6)$$

где

$$\hat{L}_1 = \frac{\partial}{\partial t} + \frac{p_a^\alpha}{m_a} \frac{\partial}{\partial q_1^\alpha}, \quad \hat{L}_{12} = \frac{\partial}{\partial t} + \frac{p_a^\alpha}{m_a} \frac{\partial}{\partial q_1^\alpha} + \frac{p_b^\alpha}{m_b} \frac{\partial}{\partial q_2^\alpha},$$

$\hat{\theta}_{ab} = \frac{\partial \Phi_{ab}}{\partial q_1^\alpha} \frac{\partial}{\partial p_a^\alpha} + \frac{\partial \Phi_{ab}}{\partial q_2^\alpha} \frac{\partial}{\partial p_b^\alpha}$ – оператор взаимодействия Уленбека, $e_a = z_a e$, $e_b = z_b e$, e – элементарный заряд, $z_a, z_b, \beta_a, \beta_b$ – валентность и коэффициенты трения частиц сортов a и b , E^α – компоненты напряженности электрического поля.

Интегральные члены в левых частях (5) и (6) отражают влияние крупномасштабных флуктуаций на релаксационные процессы и являются следствием коллективных явлений в растворах электролитов. Первые части этих уравнений получены в приближении парных взаимодействий. Они обеспечивают необратимость этих уравнений по времени, т.е. возможность описания диссипативных процессов в растворах. Уравнения (5) и (6) являются незамкнутыми. Это связано с тем, что в системе многих взаимодействующих частиц невозможна полная изоляция группы рассматриваемых частиц раствора. Чтобы замкнуть уравнения для f_a и f_{ab} , необходимо использовать ту или иную дополнительную аппроксимацию относительно расщепления трехчастичной функции распределения $f_{abc}(\mathbf{x}_a, \mathbf{x}_b, \mathbf{x}_c, t)$. Для последнего принимаем суперпозиционное приближение Кирквуда, которое выражает f_{abc} посредством f_a и f_{ab} . Следует отметить, что (5) и (6) полностью совпадают с кинетическими уравнениями для f_a и f_{ab} , полученными в [13], и на основе которых исследована электропроводность растворов электролитов.

На основании (5), с учетом определений (3), для кинетических частей давления и тензора вязкого напряжения $K_a^{\alpha\beta}$, получим

$$\frac{\partial P_a^k}{\partial t} + \frac{5}{3} P_a^k(0) \text{div} \mathbf{v} + \frac{2}{3} \text{div} \mathbf{S}_a^k - \frac{2}{3} \sum_b \int \frac{\partial \Phi_{ab}}{\partial r} J_{2(a)}^\alpha d\mathbf{r} = 0, \quad (7)$$

$$\frac{\partial K_a^{\alpha\beta}}{\partial t} + 2 P_a^k(0) \left\{ \frac{\partial v^\alpha}{\partial q_1^\beta} \right\} + 2 \left\{ \frac{\partial S_a^{k\alpha}}{\partial q_1^\beta} \right\} - 2 \sum_b \int \left\{ \frac{\partial \Phi_{ab}}{\partial r} J_{2(a)}^\beta \right\} d\mathbf{r} = -\frac{2\beta_a}{m_a} K_a^{\alpha\beta}, \quad (8)$$

где $S_a^{k\alpha} = \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{p}_a^\alpha \tilde{p}_a^\alpha}{m_a} f_a(\mathbf{x}_a, t) d\mathbf{p}_a$ – кинетическая часть вектора потока тепла, $J_{2(a)}^\beta(q_1, q_2, t) = \int (\tilde{p}_a^\alpha / m_a) \times$

$\times f_{ab}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2$ – относительный диффузионный поток частиц сорта a

$$\left\{ \frac{\partial M^\alpha}{\partial q_1^\beta} \right\} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial M^\alpha}{\partial q_1^\beta} + \frac{\partial M^\beta}{\partial q_1^\alpha} - \frac{2}{3} \delta^{\alpha\beta} \operatorname{div} \mathbf{M} \right);$$

$$M^\alpha = v^\alpha, \quad S_a^\alpha \dots \text{и т.д.}$$

Для возмущенной части бинарной плотности $n_{ab}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)$ в [12] получено уравнение Смолуховского, решение которого имеет вид:

$$n_{ab} = \int_0^t \int_{-\infty}^{\infty} G_{ab}(r, r_1, t-t_1) F_{ab}(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}_1, t_1) d\mathbf{r}_1, \quad (9)$$

где $G_{ab}(r, r_1, t-t_1)$ – фундаментальное решение (функция Грина) уравнения Смолуховского, которое в случае радиальной симметрии имеет вид:

$$G_{ab} = \frac{2(rr_1)^{-1}}{(2\pi)^3} [\pi/\omega_{ab}(t-t_1)]^{1/2} \times \quad (10)$$

$$\times \left\{ \exp \left[-\frac{(r-r_1)^2}{4\omega_{ab}(t-t_1)} \right] - \exp \left[-\frac{(r+r_1)^2}{4\omega_{ab}(t-t_1)} \right] \right\},$$

$$F_{ab} = -\Phi_{ab} \operatorname{div} v - n_a n_b \left(r^\alpha r^\beta - \frac{1}{3} \delta^{\alpha\beta} r^2 \right) r^{-1} \frac{\partial g_{ab}^0}{\partial r} \times \quad (11)$$

$$\times \left\{ \frac{\partial v^\alpha}{\partial q_1^\beta} \right\} - \frac{n_a n_b}{d_{ab}} \left(\frac{e_a}{\beta_a} - \frac{e_b}{\beta_b} \right) r^{-1} \frac{\partial g_{ab}^0}{\partial r} (r^\alpha E^\alpha),$$

$$\Phi_{ab} = 2n_a n_b g_{ab}^0 \left\{ 1 + \frac{1}{6} \frac{\partial \ln g_{ab}^0}{\partial \ln r} - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \ln g_{ab}^0}{\partial \ln n} \right)_T + \gamma \left(\frac{\partial \ln g_{ab}^0}{\partial \ln T} \right)_n \right] \right\},$$

$$\omega_{ab} = kT(\beta_a + \beta_b)/\beta_a \beta_b d_{ab}^2,$$

$$\gamma = (nC_v)^{-1} (\partial P / \partial T)_n;$$

β_a, β_b – коэффициенты трения, $g_{ab}^0(r)$ – равновесная радиальная функция распределения, n_a, n_b – плотности числа частиц сортов a и b .

Согласно (10), функция G_{ab} полностью описывает пространственно-временное поведение неравновесной бинарной плотности n'_{ab} и, следовательно, процесс структурной релаксации. При больших временах $t-t_1 \rightarrow \infty$, разлагая (10) в ряд, получим следующую дальневременную асимптотику

$$G_{ab}(r, r_1, t-t_1) = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\beta_a \beta_b}{\beta_a + \beta_b} \frac{d_{ab}^2}{\pi kT} \right)^{3/2} (t-t_1)^{-3/2}. \quad (12)$$

Как видно из (12) дальневременная асимптотика фундаментального решения уравнения для n_{ab} в сферически-симметричном случае совпадает с дальневременным поведением автокорреляционных функций [14], которые приводят к низкочастотным асимптотикам коэффициентов переноса и модулей упругости.

Вязкоупругие свойства

В случае независимых потоков подставляя (9) с учетом (10) и (11), (7) и (8) в (2), совершая фурье-преобразование по времени, сравнивая конечные результаты, для динамических модулей объемной $K(\omega)$ и сдвиговой $\mu(\omega)$ упругости и коэффициентов объемной $\eta_v(\omega)$ и сдвиговой вязкости $\eta_s(\omega)$ получим

$$K(\omega) = K_s + (\rho N_0 / M)^2 \times \quad (13)$$

$$\times \sum_{a,b} (2\pi/3) c_a c_b d_{ab}^3 \omega \int_0^\infty dr r^2 \Phi'_{ab} \times$$

$$\times \int_0^r G_2^{ab}(r, r_1, \omega) \Phi_{ab}^*(r_1) r_1 dr_1,$$

$$\mu(\omega) = \sum_a p_a^k(0) \omega \tau_a / (1 + (\omega \tau_a)^2) + \quad (14)$$

$$+ (\rho N_0 / M)^2 \sum_{a,b} (2\pi/15) c_a c_b d_{ab}^3 \omega \times$$

$$\times \int_0^\infty dr r^2 \Phi'_{ab} \int_0^r G_2^{ab} \frac{\partial g_{ab}^0}{\partial r_1} r_1^2 dr_1,$$

$$\eta_v(\omega) = (\rho N_0 / M)^2 \sum_{a,b} (2\pi/3) \times \quad (15)$$

$$\times c_a c_b d_{ab}^3 \int_0^\infty dr r^2 \Phi'_{ab} \int_0^r G_1^{ab} \Phi_{ab}^* r_1 dr_1,$$

$$\eta_s(\omega) = \sum_a P_a^k(0) \tau_a / (1 + (\omega \tau_a)^2) + \quad (16)$$

$$+ (\rho N_0 / M)^2 \sum_{a,b} (2\pi/15) c_a c_b d_{ab}^3 \times$$

$$\times \int_0^\infty dr r^2 \Phi'_{ab} \int_0^r G_1^{ab} \frac{\partial g_{ab}^0}{\partial r_1} r_1 dr_1,$$

где $P_{a(0)}^k = n_a k T_0$ – кинетическая часть равновесного давления, $\Phi_{ab}^* = \Phi_{ab}/n_a n_b$, $G_{1,2}^{ab}(r, r_1, \omega) = \pm \frac{\tau_{ab}}{2} \left(\frac{2}{\omega \tau_{ab}} \right)^{1/2} [(\sin \varphi_1 - \cos \varphi_1) \exp(-\varphi_1) - (\sin \varphi_2 - \cos \varphi_2) \exp(-\varphi_2)]$; $\tau_a = \omega_a^{-1} = m_a/2\beta_a$, $\tau_{ab} = \omega_{ab}^{-1}$, $\varphi_{1,2} = (\omega \tau_{ab}/2)^{1/2}(r \mp r_1)$, K_s – адиабатический объемный модуль упругости, ρ – плотность раствора, N_0 – число Авогадро, M – молярная масса раствора, c_a и c_b – концентрации частиц сортов а и б, ω – частота процесса, $\Phi'_{ab} = d\Phi_{ab}/dr$.

Выражения (13)–(16) описывают динамическое поведение вязкоупругих свойств растворов электролитов в широком диапазоне частот. Частотная зависимость модулей упругости и коэффициентов вязкости обусловлена, в основном, процессом структурной релаксации. Эта зависимость определяется поведением функции $G_1^{ab}(r, r_1, \omega)$ и $G_2^{ab}(r, r_1, \omega)$, которые являются фурье-образом реальной и мнимой частей фундаментального решения уравнения Смолуховского. Согласно (13)–(16) трансляционная и структурная релаксации в растворах электролитов играют неодинаковую роль. Релаксация сдвиговой вязкости и сдвигового модуля упругости является как трансляционной так и структурной, в то время как релаксация объемной вязкости и объемного модуля упругости – только структурной. Полученные выражения (13)–(16) для растворов электролитов являются обобщением вязкоупругих свойств однокомпонентных [15] и ионных [16] жидкостей.

Проведение численных расчетов на основе полученных выражений (13)–(16), требует конкретного выбора потенциала межчастичного взаимодействия Φ_{ab} и равновесной радиальной функции распределения g_{ab}^0 , которые на основе [8] считаем известными.

Рассмотрим предельные случаи полученных результатов. В гидродинамическом режиме, когда $\omega \tau \ll 1$, на основе (13)–(16) для низкочастотных асимптотик модулей упругости и коэффициентов вязкости получим следующие выражения:

$$K(\omega) = K_s + \omega^{3/2} H_1, \quad \eta_v(\omega) = \eta_v - \omega^{1/2} H_1, \quad (17)$$

$$\mu(\omega) = \omega^{3/2} H_2, \quad \eta_s(\omega) = \eta_s - \omega^{1/2} H_2,$$

где

$$H_1 = -\left(\rho \frac{N_0}{M}\right)^2 \sum_a \sum_b \frac{8\pi}{3} c_a c_b d_{ab}^3 \times \\ \times \left(\frac{\tau_{ab}}{2}\right)^{3/2} \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial \Phi_{ab}}{\partial r} \int_0^r \Phi_{ab}^* r_1^2 dr_1,$$

$$H_2 = -\left(\rho \frac{N_0}{M}\right)^2 \sum_a \sum_b \frac{8\pi}{15} c_a c_b d_{ab}^3 \times \\ \times \left(\frac{\tau_{ab}}{2}\right)^{3/2} \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial \Phi_{ab}}{\partial r} \int_0^r \frac{\partial g_{ab}^0}{\partial r_1} r_1^3 dr_1,$$

η_v и η_s – статические коэффициенты объемной и сдвиговой вязкости;

$$\eta_v = -\left(\rho \frac{N_0}{M}\right)^2 \sum_a \sum_b \frac{4\pi}{3} c_a c_b d_{ab}^3 \tau_{ab} \times \\ \times \int_0^\infty dr r^2 \frac{\partial \Phi_{ab}}{\partial r} \int_0^r \Phi_{ab}^* r_1^2 dr_1, \\ \eta_s = \sum_a P_{a(0)}^k \tau_a -$$

$$-\left(\rho \frac{N_0}{M}\right)^2 \sum_a \sum_b \frac{4\pi}{15} c_a c_b d_{ab}^3 \tau_{ab} \int_0^\infty dr r^2 \frac{\partial \Phi_{ab}}{\partial r} \int_0^r \frac{\partial g_{ab}^0}{\partial r_1} r_1^3 dr_1.$$

Из выражений системы (17) следует, что в гидродинамическом режиме, объемный модуль упругости стремится к своему адиабатическому значению K_s , сдвиговой модуль упругости – к нулю по закону $\omega^{3/2}$, а коэффициенты объемной и сдвиговой вязкости стремятся к своим статическим выражениям как линейные функции $\omega^{1/2}$, что полностью совпадает с результатами [17], полученными методом молекулярной динамики для неньютоновских жидкостей.

В высокочастотном режиме, когда $\omega \tau \gg 1$, согласно (13)–(16) для высокочастотных модулей упругости K_∞ , μ_∞ , и коэффициентов вязкости $\eta_s(\omega \rightarrow \infty)$ и $\eta_v(\omega \rightarrow \infty)$ получим

$$K_\infty = \sum_a \left\{ (1 + \gamma) P_{a(0)}^k + \right. \\ \left. + \left(\rho \frac{N_0}{M}\right)^2 \sum_b \frac{2\pi}{9} c_a c_b d_{ab}^3 \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\partial \Phi_{ab}}{\partial r} \frac{1}{r^2} \right] g_{ab}^0 r^6 dr \right\}, \\ \mu_\infty = \sum_a \left\{ P_{a(0)}^k + \left(\rho \frac{N_0}{M}\right)^2 \sum_b \frac{2\pi}{15} \times \right. \\ \left. \times c_a c_b d_{ab}^3 \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial r} \left(r^4 \frac{\partial \Phi_{ab}}{\partial r} \right) g_{ab}^0 dr \right\}, \\ \eta_v(\omega \rightarrow \infty) \approx (K_\infty - K_s)/\omega \quad \text{и} \\ \eta_s(\omega \rightarrow \infty) = (\mu_\infty - \sum_a P_{a(0)}^k)/\omega.$$

Согласно (18), в высокочастотном режиме модули упругости растворов электролитов не зависят от частоты и по виду совпадают с высокочастот-

ными модулями упругости Цванцига, полученными в [5, 18], а коэффициенты вязкости стремятся к нулю пропорционально ω^{-1} . Таким образом, проведенные асимптотические оценки полученных результатов для растворов электролитов полностью соответствуют общим выводом статистической теории вязкоупругих свойств жидкостей. При медленных процессах выражения (13)–(16) описывают вязкие свойства, а при очень быстрых процессах – упругие свойства растворов. В высокочастотном режиме жидкость ведет себя как аморфное твердое тело и наряду с объемным модулем упругости появляется сдвиговый модуль упругости, который обеспечивает возможность распространения как продольных, так и поперечных акустических мод в растворах электролитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эрдеи-Груз Т. Явление переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 583 с.
2. Корнфельд М. Упругость и прочность жидкостей. М.; Л.: Гос. изд. технико-теорет. лит-ры, 1951. 107 с.
3. Кристенсен Р. Введение в теории вязкоупругости. М.: Мир, 1974. 338 с.
4. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1961. 280 с.
5. Zwanzig R., Mountain R.D. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 12. P. 4464.
6. Nossal R. // Phys. Rev. 1968. V. 166. № 1. P. 81.
7. Мартынов Г.А. // Успехи физ. наук. 1967. Вып. 91. № 3. С. 455.
8. Юхновский И.Р., Головкин М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наук. думка. 1980. 372 с.
9. Усанович М.А. Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований. Алма-Ата: Наука, 1970. 363 с.
10. Odinaev S., Dobarbekov A. // Condensed Matter Phys. 2001. V. 4. № 2(26). P. 277.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1988. 736 с.
12. Одинаев С., Адхамов А.А. Молекулярная теория структурной релаксации и явлений переноса в жидкостях. Душанбе: Дониш, 1998. 230 с.
13. Lessner G. // Physica. 1982. 116 A. 1-2. P. 273, 1983. 122 A. № 3. P. 441.
14. Pomeau Y. // Phys. Rev. A. Gen. Phys. 1972. V. 5. № 6. P. 2569, 1973. V. 7. № 3. P. 1134.
15. Odinaev S., Adkhamov A.A. // Chem. Phys. 1993. V. 173. № 1. P. 45.
16. Одинаев С. Обобщенная гидродинамика и вязкоупругие свойства ионных жидкостей. Препринт Ин-та теор. физ. АН Укр. ССР, Киев: ИТФ, 1991. 13Р. 16 с.
17. Эванс Д.Дж., Хэнли Г.Дж., Гесс З. // Физика за рубежом. Серия А. Исследования. М.: Мир, 1986. С. 7.
18. Lemberg H.L., Stillinger F.H. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 5. P. 1677.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 532.739.2

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ РАСТВОРИМОСТИ
И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕЛИЯ С ИОНАМИ В КАТИОНОДЕФЕКТНЫХ
КРИСТАЛЛАХ БРОМИДА КАЛИЯ**

© 2003 г. А. Я. Купряжкин, А. Г. Дудоров, К. А. Некрасов

Уральский государственный технический университет (УПИ), Екатеринбург

Поступила в редакцию 09.04.2002 г.

При исследовании температурной зависимости растворимости гелия в катионодефектных кристаллах бромида калия с разной дефектностью в интервале температур 400–720 К зарегистрированы осцилляции растворимости, характеризующиеся тремя участками роста и спада, описываемыми аррениусовскими зависимостями. Кривым спада растворимости отвечает аномально низкое отрицательное значение энергии растворения (-0.95 ± 0.1 эВ), указывающее на химический характер взаимодействия гелия с окружением в кристалле. Показано, что наблюдаемые осцилляции могут быть обусловлены растворением гелия в “свободных” катионных вакансиях, последовательно отрывающихся при диссоциации примесно-вакансионных кластеров. Указанный механизм растворения и величина энергии растворения подтверждены дополнительными исследованиями зависимости растворимости гелия от давления насыщения (в интервале 0.3–32 МПа). Показано, что аномальное значение энергии растворения может быть объяснено преимущественным взаимодействием гелия с шестью анионами брома, формирующими первое окружение атома гелия в катионной вакансии.

В работе [1] при исследовании низкотемпературной диффузии и растворимости гелия в катионодефектных кристаллах бромида калия по поведению температурной зависимости растворимости был зарегистрирован распад примесно-вакансионных кластеров в монокристаллах $KBr + Ca^{2+}$ с отрывом одиночных катионных вакансий, и получено значение энергии растворения гелия в катионной вакансии, указывающее на химический характер взаимодействия гелия с ионами кристалла. Аналогичные результаты были получены ранее для анионодефектных кристаллов $CaF_2 + Gd^{3+}$ [2, 3].

Представляет интерес выяснение возможностей метода исследования растворимости гелия в кристаллах (гелиевой дефектоскопии) для регистрации отрыва последующих вакансий от примесно-вакансионных кластеров и получения дополнительных экспериментальных доказательств химической связи атома гелия в ионных кристаллах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали те же, что и в [1], образцы монокристаллов KBr объемом $\sim 1 \times 10^{-3}$ см³, выколотые из монокристалла, выращенного из расплава методом Киропулоса на воздухе. Образцы № 1 и № 2 различались по содержанию примеси кальция: 0.18 ± 0.03 и 0.019 ± 0.005 мас. % соответственно. Оба образца характеризовались плотностью дислокаций $\leq 2 \times 10^6$ см⁻², содержанием примесей Na – не более 1×10^{-3} %, V, Mg, Cr, Sr, I, Fe – не более 1×10^{-4} %.

Измерения проводились на установке и по методике, описанной в работе [4]; диапазон температур – от 400 до 720 К, давлений – от 0.3 до 32 МПа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеренные зависимости растворимости гелия в бромиде калия от температуры, включающие данные [1], приведены на рис. 1. Видно, что температурные зависимости эффективной растворимости $\ln c_{ef} = f(1/T)$ для обоих образцов имеют осциллирующий характер с ростом и спадом растворимости при повышении температуры. Для выяснения возможного влияния деградации образцов измерения растворимости при некоторых температурах были повторены после получения приведенных кривых. Полученные результаты подтверждают как отсутствие деградации, так и высокую воспроизводимость измерений.

На участках температурного роста и спада поведение эффективной растворимости хорошо описывается аррениусовскими зависимостями

$$c_{ef} = c_{0,ef} \exp\{-E_{ef}/kT\}, \quad (1)$$

где $c_{0,ef}$ – предэкспоненциальный множитель, а E_{ef} – эффективная энергия растворения гелия в кристалле. При этом росту растворимости с повышением температуры соответствуют положительные, а снижению – отрицательные значения E_{ef} . Величины $c_{0,ef}$ и E_{ef} приведены в таблице. Для участков б обеих линий вследствие малости тем-

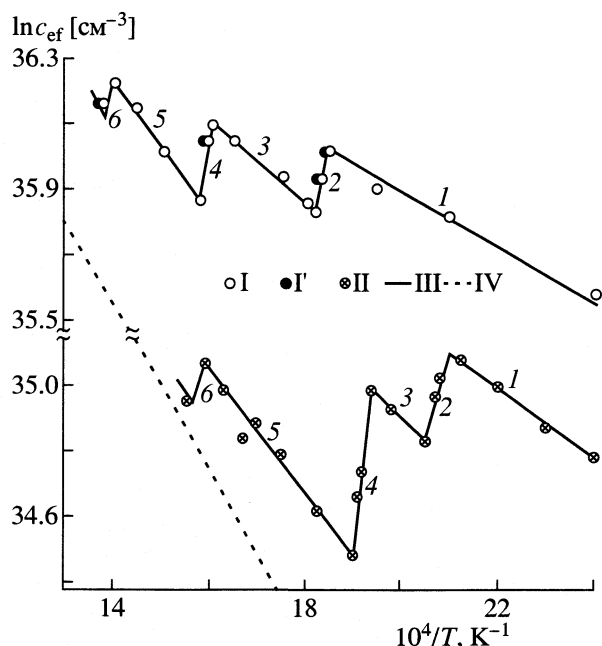


Рис. 1. Температурные осцилляции растворимости гелия в катионодефектных кристаллах бромида калия; I – KBr + 0.18% Ca²⁺, Г – повторные измерения; II – KBr + 0.019% Ca²⁺; III – аппроксимация растворимости; IV – междоузельная растворимость гелия в KBr [5].

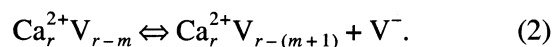
пературных интервалов эти параметры определить не удалось.

Измерения зависимостей растворимости гелия от давления в отличие от работы [1], где они проводились при одной температуре на первом тем-

пературном участке, проведены для двух температур (540 и 608 К) в диапазоне давлений насыщения (0.3–32 МПа).

На рис. 2 приведены изотермы $c_{ef}(p)$ при 608 К, которые имеют классический вид с линейным начальным участком, выходом на “плато” и последующим резким ростом. На начальных участках погрешности измерений равны размерам точек. Сравнение этих кривых для двух образцов, как и сравнение кривых $c_{ef}(T)$ (рис. 1), показывает, что растворимость гелия увеличивается с ростом содержания в образцах примеси Ca²⁺. Таким образом, можно полагать, что позициями растворения гелия являются катионные вакансии, которые компенсируют избыточный заряд ионов Ca²⁺.

Механизм возникновения зарегистрированных осцилляций растворимости гелия в KBr представляется следующим. Непропорциональное концентрации кальция увеличение растворимости гелия в образце № 1 по сравнению с образцом № 2, следующее из экспериментальных данных (рис. 1, 2), указывает на то, что кальций в образцах может быть сосредоточен в примесно-вакансионных кластерах, являющихся донорами вакансий. При этом элементарную реакцию отрыва вакансии от исходного нейтрального кластера с концентрацией $[D]$, имеющего r ионов двухзарядного кальция и $(r - m)$ оставшихся после отрыва m катионных вакансий, можно представить в виде



Параметры температурных зависимостей растворимости гелия в катионодефектных кристаллах бромида калия

Образец	Интервал	T , К	c_{0ef} , см ⁻³	E_{ef} , эВ
KBr + 0.18% Ca ²⁺	1	417–543	$(1.83_{-0.14}^{+0.15}) \times 10^{17}$	0.067 ± 0.004
	2	543–549	$(1.1_{-0.8}^{+2.3}) \times 10^9$	-0.82 ± 0.05
	3	549–625	$(3.8_{-0.5}^{+0.6}) \times 10^{17}$	0.11 ± 0.01
	4	625–632	$(2.25_{-2.23}^{+402}) \times 10^8$	-1.03 ± 0.25
	5	632–714	$(1.03_{-0.15}^{+0.18}) \times 10^{18}$	0.18 ± 0.01
KBr + 0.019% Ca ²⁺	1	417–472	$(1.7_{-0.3}^{+0.3}) \times 10^{17}$	0.094 ± 0.006
	2	472–488	$(1.09_{-0.65}^{+1.62}) \times 10^6$	-0.97 ± 0.03
	3	488–515	$(1.84_{-0.03}^{+0.03}) \times 10^{17}$	0.109 ± 0.001
	4	515–525	$(1.4_{-1.3}^{+7.6}) \times 10^6$	-1.02 ± 0.08
	5	525–590	$(3.09_{-0.7}^{+0.9}) \times 10^{17}$	0.16 ± 0.01

Примечание. Значения растворимости приведены к 1 атм.

Каждая стадия отрыва m -й вакансии характеризуется константой равновесия

$$K_{Dm} = K_{Dm0} \exp\{-E_{Dm}/kT\} \quad (3)$$

с соответствующими предэкспоненциальным множителем K_{Dm0} и энергией диссоциации E_{Dm} . Используя дополнительное условие сохранения макроскопического заряда [6], получим концентрацию “свободных” вакансий, не связанных при данной температуре с кластерами:

$$c_v(T) = \frac{1}{2} \{m[D] - K_{Dm}\} \times \left\{ 1 + \left[1 + \frac{4[D]K_{Dm}(m+1)}{(m[D] - K_{Dm})^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (4)$$

Температурные осцилляции растворимости гелия могут быть интерпретированы, если считать, что гелий вследствие больших деформаций около кластеров растворяется именно в свободных вакансиях, концентрация которых дается выражением (4). При малом заполнении вакансий, заданных значениях давления и температуры растворимость гелия пропорциональна давлению и концентрации вакансий:

$$c_{ef}(p, T) = c_v(T)c_s(p, T); \quad (5)$$

$$c_s = pL \exp\{-E_v/kT\}.$$

Здесь E_v – энергия растворения гелия в существующей вакансии, L – константа, слабо зависящая от температуры.

Рассмотрим три предельных случая решения (5):

1. “низкие” температуры, $K_{Dm} \ll m[D]$

$$c_{ef} \cong m[D]c_s; \quad (6)$$

2. “средние” температуры

а) $K_{Dm} \leq 0.5[D]$

$$c_{ef} \cong \{m[D] + K_{Dm}/m\}c_s, \quad (7)$$

б) $K_{Dm} \approx m[D]$

$$c_{ef} \cong c_s \{ [D](m+1)K_{Dm} \}^{1/2}; \quad (8)$$

3. “высокие” температуры

$$c_{ef} \cong (m+1)[D]c_s. \quad (9)$$

Согласно (6)–(9), в пределе “низких” и “высоких” температур растворимость гелия характеризуется эффективной энергией $E_{ef} = E_v$ и отвечает растворению гелия в вакансиях, образованных кластерами-предшественниками в случае (6) и данными кластерами в случае (9).

В области “средних” температур эффективная энергия растворения, в соответствии с выражениями (7) и (8), складывается из энергии растворе-

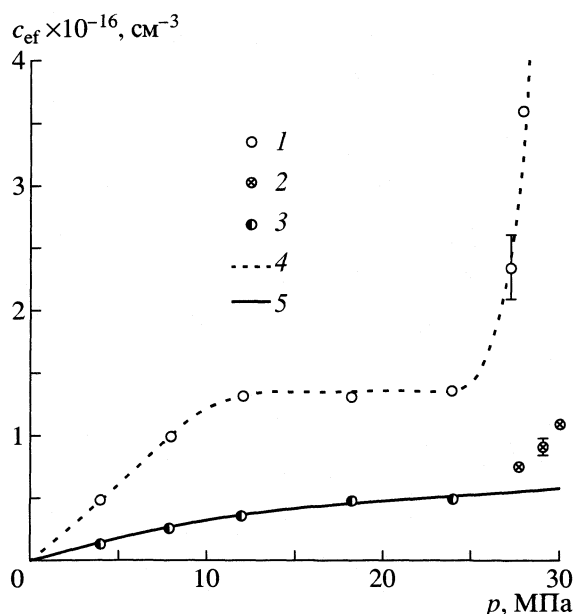


Рис. 2. Изотермы растворимости гелия в бромиде калия при 608 К: 1 – KBr + 0.18% Ca²⁺, 2 – KBr + 0.019% Ca²⁺; 3 – точки, использованные при обработке кривой образца 2 по зависимости (11); 4 – аппроксимация экспериментальных точек, относящихся к образцу 1, 5 – результат обработки кривой 2 по зависимости (11).

ния гелия в вакансии E_v и эффективной энергии образования вакансии E_{Dm}^{ef} :

$$E_{ef} \approx E_v + E_{Dm}^{ef}, \quad (10)$$

где E_{Dm}^{ef} изменяется от E_{Dm} до $E_{Dm}/2$. При $E_{Dm}^{ef} = E_{Dm}$ выражение (10), согласно [6], соответствует случаю диссоциации кластеров, имеющих в отличие от рассматриваемого в работе [1] ненулевой эффективный заряд, что не исключено и для наших образцов.

Если энергия растворения гелия в вакансии отрицательна, то между участками 1 и 2 при переходе от “низких” к “средним” температурам на кривой $\ln c_{ef} = f(1/T)$ должен быть минимум, характеризующий начало отрыва $(m+1)$ вакансий. Число таких минимумов равно числу вакансий с различными энергиями связи, отрывающимися от кластера при разных температурах, что и соответствует зарегистрированному в эксперименте осциллирующему характеру кривой (рис. 1).

Как следует из данных таблицы, значения E_{ef} на участках спада растворимости, характеризующих полную диссоциацию соответствующих кластеров, в пределах погрешности одинаковы. Среднее значение по всем участкам для обоих образцов $\bar{E}_{ef} = \bar{E}_v = -0.95 \pm 0.1$ эВ.

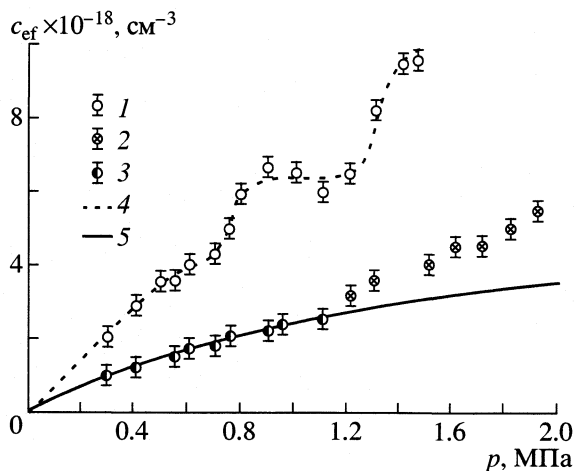


Рис. 3. Изотермы растворимости гелия в бромиде калия при 540 К; 1–5 – см. рис. 2.

Аномально низкое значение \bar{E}_V требует дополнительных доказательств правильности выбранной модели. В [1] для этого исследовали диффузию гелия в низкотемпературной области, где катионные вакансии неподвижны. В настоящей работе определяли энергию образования вакансий по температурной зависимости эффективной растворимости гелия в кристаллах в условиях заполнения вакансий гелием. В отличие от (5), зависимость c_{ef} от давления насыщения и температуры можно записать в виде (см., например, [7]):

$$c_{ef}(p, T) = c_V(T) \frac{c_S(p, T)}{1 + c_S(p, T)}. \quad (11)$$

В условиях насыщения, при $c_S \gg 1$ величина $c_{ef}(p_{н}, T) = c_V(T)$. Анализ экспериментальных кривых $c_{ef}(p_{н}, T)$, полученных при различных температурах, дает возможность не только определить концентрации вакансий, но и найти их эффективную энергию образования [7], так как

$$c_V(T) = c_{V0} \exp\{-E_{Dm}^{ef}/kT\}. \quad (12)$$

По формуле (11) была проведена обработка изотермы $c(p, T = 608 \text{ К})$ для более чистого образца № 2. Получены следующие параметры: $c_V = (11 \pm 3) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $L \exp\{-E_V/kT\} = (3.7 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ МПа}^{-1}$. Приведенные параметры таковы, что предсказывают при $T_2 = 540 \text{ К}$ смещение “плато” в область существенно более низких давлений. На рис. 3 приведены изотермы $c(p, T = 540 \text{ К})$ в области малых и средних давлений насыщения для обоих образцов. Видно, что уже начиная с давлений насыщения $\sim 1 \text{ МПа}$ (10 атм) поведение изотерм становится значительно более сложным, чем предсказывает формула (11). Тем не менее, начальные участки этих кривых хорошо описываются формулой (11) (см. рис. 2, 3). Обработка кривой для образца № 2 при 540 К дала следующие зна-

чения: $c_V = (0.67 \pm 0.09) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $L \exp\{-E_V/kT\} = (5.5 \pm 1) \times 10^{-3} \text{ МПа}^{-1}$. Для образца № 2 обе температуры приходятся на один и тот же склон, что позволяет использовать приведенные выше значения $c_V(T)$ для определения эффективной энергии образования вакансии на этом склоне из отношения выражений (12) для двух температур. Значение энергии отрыва вакансий, полученное описанным выше способом, составило $E_{Dm}^{ef} = 1.2 \pm 0.2 \text{ эВ}$, что соответствует предложенной интерпретации осцилляций температурной зависимости растворимости и не противоречит данным расчета энергии распада кластера $2[2\text{Ca}^{2+} + 2\text{V}_K^+]$ методом статистики решетки [1].

Отношение величин $L \exp\{-E_V/kT\}$, относящихся к двум рассмотренным выше температурам, дает значение энергии растворения гелия в уже существующей позиции $E_V = -1.1 \pm 0.3 \text{ эВ}$.

Несмотря на удовлетворительное совпадение значений \bar{E}_V , определенных по данным низкотемпературной диффузии [1], независимо при обработке осциллирующей зависимости $\ln c_{ef}(T)$ (рис. 1) и зависимостей $c_{ef}(p)$ (рис. 2, 3), величина ее оказывается очень большой, что требует детального обсуждения ее природы.

При исследовании растворимости гелия в анионных вакансиях кристаллов CaF_2 [2, 3] и LiF [7] были реализованы системы, в которых ближайшее окружение атома образовывали катионы металлов. Для катионодефектных кристаллов KBr ситуация противоположна. Ближайшее окружение атома в катионной вакансии бромида калия образуют шесть анионов брома, расположенные (без учета релаксации идеальной решетки) на расстояниях $R[\text{He}-\text{Br}^-] = a/2$ (3.34 \AA), где a – период решетки кристалла. Второе окружение сформировано 12-ю катионами K^+ , которые отстоят от атома гелия на расстояния $R[\text{He}-\text{K}^+] = (\sqrt{2}/2)a$ (4.73 \AA).

Если пренебречь взаимодействием атома с ионами следующих координационных сфер и энергией деформации решетки, то в приближении парных взаимодействий энергия растворения гелия может быть представлена в виде суммы энергий взаимодействия атома гелия с ближайшими ионами брома и калия:

$$E_V = 6E[\text{He}-\text{Br}^-] + 12E[\text{He}-\text{K}^+]. \quad (13)$$

Поскольку энергия взаимодействия гелия с анионами брома, получаемая из газовых измерений [8, 9] для рассматриваемых расстояний пренебрежимо мала, была изучена возможность объяснения аномально большой отрицательной энергии растворения гелия в катионных вакансиях KBr взаимодействием атома с ближайшими катионами K^+ , количество которых достаточно велико.

Оказалось, что с использованием значений энергий междоузельного растворения гелия E_i в кристаллах KCl, KBr, KI [5, 10] по методике [11] в приближении оболочечной модели [12] возможно восстановить потенциал взаимодействия He–K⁺, который одновременно хорошо воспроизводит значения E_i [5, 10] и дает значение $E_V = -0.95$ эВ, полученное в настоящей работе. Этот потенциал имеет минимум $\epsilon = 0.13$ эВ при расстоянии $r_{\min} = 4.05$ Å. Значение ϵ , значительно большее, чем в газовых измерениях [9], указывает на химический характер взаимодействия, однако, положение минимума на большем расстоянии r_{\min} не характерно для сильно связанных пар. Значение r_{\min} далеко и от положения минимума потенциала He–K⁺ в газовой фазе ($r_{\min} = 2.7$ Å [9]).

В связи с указанными противоречиями более вероятно, что аномально большое отрицательное значение E_V преимущественно обусловлено взаимодействием гелия с ближайшим окружением анионов брома. С учетом смещения ионов Br⁻ от центра вакансии в результате релаксации решетки и при оценке вклада пар He–K⁺ в сумму (13) потенциалом $U[\text{He–K}^+]$ из газовой фазы [9], соответствующий потенциал $U[\text{He–Br}^-]$ должен иметь минимум $\epsilon \approx 0.15$ эВ на расстоянии $r_{\min} \approx 3.7$ Å. Значение ϵ более чем на порядок превышает энергию связи изоэлектронной пары He–Kr ($\epsilon = 0.026$ эВ, $r_{\min} = 3.7$ Å [9]), что указывает на химический характер взаимодействия He–Br⁻ в кристалле. Положение минимума не противоречит характеристике изоэлектронной пары.

Таким образом, зарегистрированные температурные осцилляции растворимости гелия в катионодефектных кристаллах KBr могут быть обусловлены диссоциацией примесно-вакансионных кластеров, а аномально большое отрицательное

значение энергии растворения, указывающее на химический характер взаимодействия – преимущественным взаимодействием гелия, находящегося в катионной вакансии, с шестью анионами брома ближайшего окружения. Учет влияния дислокаций на полученные результаты требует дополнительных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Купряжкин А. Я., Дудоров А. Г., Жиганов А. Н., Некрасов К. А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 991.
2. Купряжкин А. Я., Куркин А. Ю., Дудоров А. Г. // ФТТ. 1996. Т. 38. № 4. С. 1272.
3. Купряжкин А. Я., Рыжков М. В., Дудоров А. Г. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 7. С. 1238.
4. Дудоров А. Г., Купряжкин А. Я. // Журн. техн. физики. 1998. Т. 68. № 12. С. 85.
5. Wayne R. C., Bauer W. // Phys. Rev. B: Solid State. 1972. V. 6. № 6. P. 3966.
6. Чеботин В. Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.
7. Купряжкин А. Я., Куркин А. Ю. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 11. С. 3003.
8. Бычков В. Л., Радциг А. А., Смирнов Б. М. // Теплофизика высоких температур. 1978. Т. 16. № 4. С. 713.
9. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М.: Энерго-атомиздат, 1986. 344 с.
10. Wayne R. C. // Phys. Rev. B: Solid State. 1973. V. 8. № 6. P. 2958.
11. Некрасов К. А., Купряжкин А. Я. // ТВТ. 2001. Т. 39. № 2. С. 229.
12. Dick B. G., Overhauser A. W. // Phys. Rev. 1958. V. 107. № 1. P. 90.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 54-386:544.3

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДИТИОЛОВ

© 2003 г. Р. Н. Утегулов

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алма-Ата

E-mail: Rutegulov@kkb.kz

Поступила в редакцию 19.04.2002 г.

Из данных потенциометрического и калориметрического экспериментов ($I = 0.3; 0.5; 1.0; 1.5$) при 298 К рассчитаны термодинамические характеристики протонирования 2,3-димеркаптопропансульфонокислоты (унитиол), 2,3-димеркаптопропоксиэтансульфонокислоты (оксиунитиол), 2,3-димеркаптоянтарной кислоты. Стандартные значения ($pK^\circ, \Delta_r H^\circ$) реакций кислотной диссоциации получены экстраполяцией соответствующих величин на $I = 0$. Стандартные термодинамические характеристики процессов диссоциации дитиолов проанализированы на основе представлений Герни.

Одно из перспективных направлений развития современной координационной химии – изучение процессов комплексообразования металлов с органическими лигандами, а также поиск оптимальных путей целенаправленного синтеза этих соединений, обладающих разнообразными свойствами. Многие органические лиганды, в частности дитиолы, находят широкое применение в медицине при отравлении ядовитыми веществами, в гидрометаллургии для селективного растворения минералов, при обогащении руд в качестве маскирующего агента [1]. Некоторые комплексные соединения p - и d -металлов на основе дитиолов проявляют высокую биологическую активность [2].

В настоящей работе проведено потенциометрическое и калориметрическое изучение процессов диссоциации унитиола (2,3-димеркаптопропансульфоната натрия – H_2Un^-), оксиунитиола (2,3-димеркаптопропоксиэтансульфоната натрия – $OxiUnH_2^-$), 2,3-димеркаптоянтарной кислоты (H_4Y) в водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе реактивы, подвергали дополнительной очистке. При приготовлении растворов, промывке ячеек и перекристаллизации солей использовали свежепрокипяченную бидистиллированную воду. В работе использовали сухие препараты дитиолов (унитол, оксиунитиол, димеркаптоянтарная кислота) марки “х.ч.”, с содержанием основного компонента $99.1 \pm 0.2\%$ (по данным потенциометрического титрования). Водные растворы дитиолов готовили по точной навеске сухого препарата.

В качестве фоновых электролитов использовали соли (хлориды, нитраты) щелочных метал-

лов (натрия, калия, лития) марки “х.ч.”, перекристаллизованные из бидистиллята. Рабочие растворы минеральной кислоты (HCl) и щелочи готовили из концентрированных растворов марки “х.ч.” согласно рекомендациям [3]. Растворы щелочей хранили в полиэтиленовой посуде во избежание выщелачивания компонентов стекла. Необходимое значение pH создавали путем добавления рассчитанного количества соляной кислоты или бескарбонатного гидроксида щелочного металла.

Молярные концентрации растворов соляной кислоты, гидроксида щелочного металла устанавливали по аналитическим методикам [3]. Все препаративные работы с дитиолами проводили в инертной атмосфере с целью исключения окисления ее кислородом воздуха.

Потенциометрические измерения проводили при 298 ± 0.1 К в интервале pH 2.0–12.0 при значениях ионной силы $I = 0.3, 0.5, 1.0, 1.5$, создаваемых добавлением различных электролитов.

Работу стеклянного электрода в интервале pH 1.0–13.0 проверяли по стандартным растворам минеральных кислот и гидроксида натрия, калия с одинаковой ионной силой. Растворы дитиолов титровали также растворами минеральной кислоты или гидрооксидом натрия (калия). Ионная сила титрантов и титруемых растворов была одинакова. Дозировку титранта осуществляли весовым методом. Равновесную концентрацию протонов или гидроксид-ионов в исследуемом растворе рассчитывали по уравнению типа:

$$(E_x - E_{ст})/59.16 + p_{HCl}^{ст} = p[H^+]_x, \quad (1)$$

где E_x и $E_{ст}$ – ЭДС электродной пары в стандартных и исследуемых растворах; $p_{HCl}^{ст}$ – отрицательный логарифм концентрации соляной кисло-

ты в стандартном растворе. Значения ЭДС электродной пары в стандартных растворах измеряли до и после титрования. Воспроизводимость результатов была не хуже ± 1 мВ. Разность ЭДС в стандартных и исследуемых растворах изменялась от 100 до нескольких милливольт, что соответствует разности $p[H^+]_x - p_{\text{HCl}}^{\text{ст}}$ или $p[\text{OH}^-]_x - p_{\text{NaCl}}^{\text{ст}}$ от 2 до нескольких сотых единиц. Как следует из уравнения (1), использование такой методики при близких значениях E_x и $E_{\text{ст}}$ позволяет уменьшить влияние возможного “стандартного” ($E_0^{\text{каж}}$) и диффузионного потенциала в процессе титрования на рассчитываемую величину $p[H^+]_x$.

Для измерения тепловых эффектов использовали калориметр с изотермической оболочкой и термистером в качестве датчика температуры. Калориметрическая установка состоит из калориметрической ячейки, цепи измерения тока при калибровке, цепи измерения температуры, системы поддержания температуры [4]. Калориметрические измерения проводили при 298 ± 0.01 К. Работу калориметра проверяли по теплоте растворения кристаллического хлорида калия. Реактив, имеющий квалификацию “х.ч.”, перед экспериментом дважды перекристаллизовывали из бидистиллята и высушивали при 478 К до постоянной массы. При расчете значений ΔH_{KCl} экспериментальные данные корректировали на тепловой эффект разрушения пустой ампулы. Полученное значение (17.23 ± 0.02 кДж/моль) хорошо согласуется с наиболее надежными литературными данными (17.21 кДж/моль) [5, 6], что свидетельствует об отсутствии систематических ошибок в работе калориметрической установки.

С помощью калиброванной пипетки заполняли реакционный сосуд калориметра раствором первого компонента (раствор кислоты или щелочи). Другой компонент (раствор дитиола) калориметрической реакции помещали в стеклянную ампулу. При достижении равновесной температуры термостата и реакционного сосуда проводили смешение компонентов, а выделившуюся теплоту реакции сопоставляли с полученной в калиброванном эксперименте. Условия проведения калориметрического опыта подбирались на основании расчета равновесных составов дитиолов по программе “RRSU” [7] при фиксированных значениях ионной силы раствора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

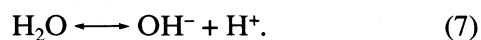
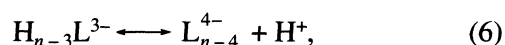
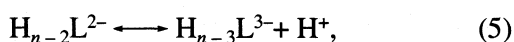
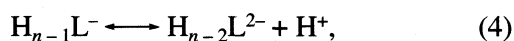
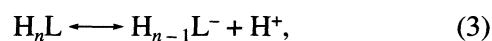
Константы диссоциации дитиолов рассчитывали из экспериментальных данных на основе потенциометрического эксперимента с помощью программы “PHMETR” [8]. Данная программа предназначена для расчета констант равновесия в системе с произвольным числом одновременно проте-

кающих реакций по измеренным равновесным концентрациям иона (в данном случае H^+). Расчет констант сводится к поиску минимума функции F путем варьирования констант:

$$F = \sum_{i=1}^N (pH_{\text{эксп}} - pH_{\text{расч}}) w_i^2, \quad (2)$$

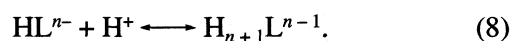
где N – число экспериментальных точек; $pH_{\text{эксп}}$ и $pH_{\text{расч}}$ – экспериментальное и рассчитанное значение pH ; w_i – статистические весовые множители.

Результаты нескольких параллельных титрований давали значения констант, совпадающие в пределах 0.001–0.003 логарифмической единицы. Расчет констант диссоциации исследуемых дитиолов проводили с учетом протекания следующих процессов:



Рассчитанные по программе “PHMETR” из экспериментальных данных концентрационные константы диссоциации дитиолов при различных значениях ионной силы, а также различных фоновых электролитах приведены в табл. 1.

При определении тепловых эффектов (при переходе от более щелочного к более кислому pH) реакций диссоциаций в растворах дитиолов протекают реакции протонирования сульфгидрильных групп дитиола:



Для определения теплового эффекта диссоциации частицы $\text{H}_{n+1}\text{L}^{n-1}$ ($\Delta_r H_{\text{III}}$) были измерены тепловые эффекты взаимодействия ($\Delta_{\text{mix}} H$) растворов дитиолов с растворами соляной кислоты в рассматриваемом интервале pH , а также теплоты разведения раствора соляной кислоты в подкисленном растворе фонового электролита ($\Delta_{\text{dil}} H$).

Изменение энтальпий в процессе диссоциации ионов $\text{H}_{n+1}\text{L}^{n-1}$ находили по уравнению:

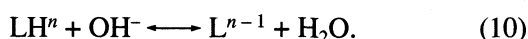
$$\Delta_r H_{\text{III}} = -\Delta_r H_{\text{ass}} = (\Delta_{\text{mix}} H - \Delta_{\text{dil}} H - \alpha_w \Delta H_w) / \alpha, \quad (9)$$

где $\Delta_{\text{mix}} H$ – энтальпия смешения раствора дитиола с раствором соляной кислоты в присутствии фонового электролита (кДж/моль); $\Delta_{\text{dil}} H$ – тепловой эффект разведения раствора соляной кислоты в фоновом электролите (кДж/моль); ΔH_w – изменение энтальпии в процессе образования воды из ионов H^+ и OH^- ; α – степень протекания процесса. Значения ΔH_w были взяты из работ [13, 14].

Таблица 1. Величины рК дитиолов при 298 К [9–12]

Процесс	Фон	$I = 0.3$	$I = 0.5$	$I = 1.0$	$I = 1.5$
L = Un					
(4)	KCl	–	8.55 ± 0.03	8.41 ± 0.05	8.53 ± 0.05
(5)	KCl	–	11.81 ± 0.05	11.70 ± 0.05	11.66 ± 0.04
(3)	NaCl	–	1.15 ± 0.26	1.38 ± 0.07	1.84 ± 0.11
(4)	NaCl	8.61 ± 0.07	8.52 ± 0.09	8.46 ± 0.03	8.44 ± 0.03
(5)	NaCl	11.87 ± 0.08	11.69 ± 0.09	11.32 ± 0.03	11.22 ± 0.03
(3)	LiNO ₃	1.13 ± 0.06	1.21 ± 0.05	1.46 ± 0.06	1.72 ± 0.06
(4)	LiNO ₃	8.64 ± 0.06	8.66 ± 0.07	8.87 ± 0.05	9.01 ± 0.05
(5)	LiNO ₃	11.63 ± 0.05	11.41 ± 0.06	11.03 ± 0.06	10.75 ± 0.05
(3)	NaNO ₃	1.03 ± 0.06	1.09 ± 0.04	1.36 ± 0.06	1.33 ± 0.05
(4)	NaNO ₃	8.56 ± 0.06	8.51 ± 0.06	8.44 ± 0.05	8.49 ± 0.06
(5)	NaNO ₃	11.64 ± 0.05	11.52 ± 0.03	11.16 ± 0.04	11.01 ± 0.02
(3)	KNO ₃	1.11 ± 0.12	1.11 ± 0.11	1.42 ± 0.13	1.39 ± 0.15
(4)	KNO ₃	8.62 ± 0.06	8.67 ± 0.03	8.89 ± 0.07	8.86 ± 0.06
(5)	KNO ₃	11.61 ± 0.06	11.47 ± 0.03	11.14 ± 0.04	10.94 ± 0.04
L = OxiUn					
(4)	NaCl	–	8.43 ± 0.04	8.34 ± 0.05	–
(5)	NaCl	–	10.77 ± 0.04	10.93 ± 0.04	–
L = Y					
(5)	NaCl	7.11 ± 0.14	7.57 ± 0.05	8.42 ± 0.01	9.29 ± 0.10
(6)	NaCl	10.38 ± 0.23	10.95 ± 0.18	11.03 ± 0.14	11.13 ± 0.15

При определении тепловых эффектов (при переходе от более кислого к более щелочному pH) реакции диссоциаций в растворах дитиолов с раствором гидроксида натрия можно записать следующим образом:



Изменение энтальпии данного процесса рассчитывали по формуле:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{IV}} &= \Delta_n H_{\text{IV}} - \Delta H_w = \\ &= (\Delta_{\text{mix}} H - \Delta_{\text{dil}} H - \alpha_{\text{III}} \Delta H_{\text{III}}) / \alpha_{\text{IV}} - \Delta H_w, \end{aligned} \quad (11)$$

где $\Delta_n H_{\text{IV}}$ – тепловой эффект нейтрализации частицы HL^n ; $\Delta_{\text{mix}} H$ – теплота взаимодействия раствора дитиола с раствором гидроксида натрия; $\Delta_{\text{dil}} H$ – тепловой эффект разведения растворов гидроксида натрия в растворах фонового электролита.

Величины стандартных термодинамических констант диссоциации рассчитывали методом наименьших квадратов по уравнению [15]:

$$\lg K_c - \Delta z^2 \psi(I) = \lg K^\circ + bI, \quad (12)$$

где K° и K_c – значения величин констант равновесия в стандартных условиях и при фиксированных значениях ионной силы соответственно; b – эмпирический коэффициент; $\psi(I)$ – функция ионной

силы, вычисляемая теоретически; Δz^2 – разность квадратов зарядов ионов.

Тепловые эффекты диссоциации в стандартном состоянии ($\Delta_r H^\circ$) определяли экстраполяцией теплот диссоциации при фиксированных ионных силах ($\Delta_r H$) к нулевой ионной силе по уравнению [16]:

$$\Delta_r H - \Delta z^2 \psi(I) = \Delta_r H^\circ + iI, \quad (13)$$

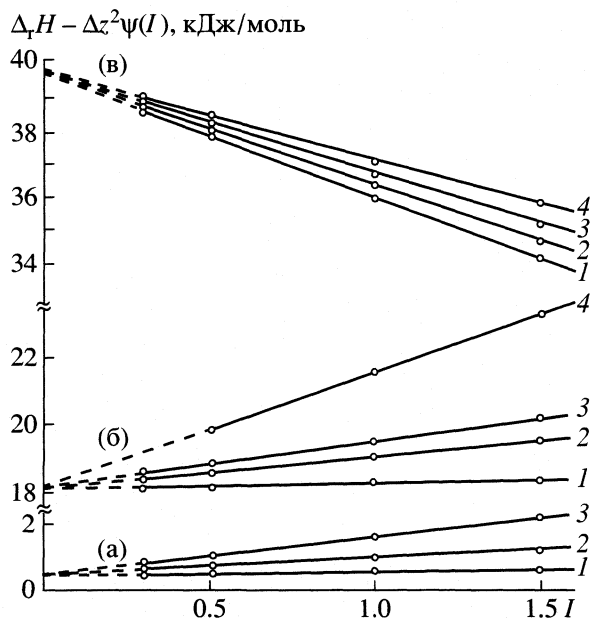
где $\Delta_r H$ и $\Delta_r H^\circ$ – тепловые эффекты диссоциации при фиксированной и нулевой ионной силе соответственно, Δz^2 – алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов; i – эмпирический коэффициент, учитывающий некоторые индивидуальные свойства системы. Рассчитанные из экспериментальных данных стандартные теплоты диссоциации, а также теплоты диссоциации дитиолов при фиксированных значениях ионной силы и различных фоновых электролитах приведены в табл. 2.

Изменение концентрации и природы фонового электролита оказывает влияние на термодинамические характеристики процессов диссоциации дитиолов. Анализ влияния фоновых электролитов типа 1–1 (одно-однозарядные), имеющих одноименный ион (LiNO₃, NaNO₃, KNO₃ и NaCl) показал следующие закономерности. Эндотермичность процессов диссоциации унитиола по первой и второй ступеням с ростом концентрации LiNO₃ и

NaNO₃ существенно увеличивается, по сравнению с полученной для KNO₃. В целом можно проследить закономерность: с ростом радиуса катиона фонового электролита эндотермичность процесса диссоциации уменьшается. Рост ионной силы приводит к увеличению экзотермичности процесса диссоциации по третьей ступени в молекуле унитиола. Увеличение концентрации NaCl приводит к росту экзотермичности процессов диссоциации по сравнению с другими рассматриваемыми электролитами.

По современным представлениям о структуре воды и гидратации ионов частицы с малым радиусом относятся к группе “упрочивающих” льдоподобную структуру воды, а крупные ионы – к группе разрушающих эту структуру [17]. В связи с этим воду в растворах NaCl следует считать более “замерзшей”, чем в растворах нитратов. Так как процесс замерзания воды экзотермичен, становится понятным более резкое уменьшение теплового эффекта (по абсолютной величине) при увеличении концентрации NaNO₃ по сравнению с наблюдаемым в случае NaCl. Аналогично с ростом концентрации LiNO₃ структура воды упрочняется, что приводит к росту эндотермичности процессов диссоциации унитиола по первой и второй ступеням.

Природа и концентрация фонового электролита оказывает заметное влияние и на диссоциацию унитиола по третьей ступени. Рост концентрации электролита, разрушающего структуру воды (KNO₃),



Зависимости теплот диссоциации унитиола от ионной силы раствора при 298 К; а – H₃Un, б – H₂Un⁻, в – HUUn²⁻; 1 – KNO₃, 2 – NaNO₃, 3 – LiNO₃, 4 – NaCl.

приводит к значительному уменьшению тепловых эффектов по данной ступени. Таким образом, увеличение концентрации электролита LiNO₃, упрочняющего структуру растворителя, вызывает более значительное возрастание эндотермичности диссоциации по всем ступеням, в то время как

Таблица 2. Тепловые эффекты (кДж/моль) процессов диссоциации дитиолов при 298К [9–12]

Процесс	Фон	I = 0.3	I = 0.5	I = 1.0	I = 1.5
L = Un, n = 3					
(4)	NaCl	–	21.9 ± 0.6	23.8 ± 0.5	25.5 ± 0.6
(5)	NaCl	–	40.5 ± 0.4	38.9 ± 0.3	38.4 ± 0.8
(3)	LiNO ₃	0.6 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.7 ± 0.1	2.2 ± 0.1
(4)	LiNO ₃	19.7 ± 0.2	20.2 ± 0.2	21.0 ± 0.2	21.8 ± 0.2
(5)	LiNO ₃	38.9 ± 0.2	38.6 ± 0.2	38.1 ± 0.2	37.2 ± 0.2
(3)	NaNO ₃	1.2 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.8 ± 0.1	2.0 ± 0.1
(4)	NaNO ₃	19.6 ± 0.3	20.0 ± 0.3	20.4 ± 0.2	21.2 ± 0.2
(5)	NaNO ₃	40.4 ± 0.3	40.2 ± 0.2	38.7 ± 0.3	37.1 ± 0.3
(3)	KNO ₃	1.0 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.5 ± 0.1
(4)	KNO ₃	19.2 ± 0.2	19.5 ± 0.2	19.8 ± 0.2	20.0 ± 0.2
(5)	KNO ₃	40.4 ± 0.3	39.9 ± 0.3	38.2 ± 0.3	36.4 ± 0.3
L = OxiUn, n = 3					
(4)	NaCl	–	23.4 ± 0.5	25.0 ± 0.5	25.7 ± 0.5
(5)	NaCl	–	35.9 ± 0.2	35.1 ± 0.2	33.9 ± 0.1
L = Y, n = 4					
(5)	NaCl	25.5 ± 0.8	24.0 ± 0.8	21.5 ± 0.8	18.0 ± 0.8
(6)	NaCl	50.4 ± 0.4	49.0 ± 0.4	46.6 ± 0.4	43.7 ± 0.4

Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики ($\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$, кДж/моль; $\Delta_r S^\circ$, Дж/(моль К)) ступенчатой ионизации – отрыв протонов от сульфгидрильных групп, зависящие и независящие от температуры составляющие энтальпии и энтропии

Процесс	pK°	$\Delta_r G^\circ$	$\Delta_r H^\circ$	$-\Delta_r S^\circ$	$\Delta_r G_3^\circ$	$\Delta_r H_{нз}^\circ$	$-\Delta_r H_3^\circ$	$-\Delta_r S_3^\circ$
$L = Un, n = 3$								
(4)	9.15	52.24	18.26	113.9	31.78	29.74	11.48	145.1
(5)	12.74	72.74	39.84	110.4	31.03	51.05	11.21	141.7
$L = OxiUn, n = 3$								
(4)	8.96	51.15	21.75	98.6	28.92	32.19	10.45	132.1
(5)	11.53	65.82	35.30	102.4	29.75	46.03	11.75	135.9
$L = Y, n = 4$								
(5)	7.55	43.13	25.5	58.8	20.22	32.83	7.31	92.3
(6)	11.73	66.95	49.8	57.6	19.94	56.99	7.21	91.1

концентрация KNO_3 влияет наоборот, а $NaNO_3$ занимает промежуточное положение.

В соответствии с физическим смыслом, стандартный тепловой эффект не должен зависеть от природы фонового электролита, что и реализуется на примере унитиола, т.е. экспериментальные точки, полученные на фоне различных электролитов располагаются на прямых (рисунок), которые отсекают один и тот же отрезок, численно равный величинам стандартных теплот процессов ступенчатой диссоциации унитиола. Полученные величины тепловых эффектов относятся к гипотетическому раствору, т.е. к нулевой ионной силе раствора при бесконечном разведении. Стандартные характеристики процессов ступенчатой диссоциации дитиолов приведены в табл. 3.

При анализе результатов эксперимента были использованы представления Герни [18, 19], на основе которых можно получить более углубленную информацию о термодинамических характеристиках реакций кислотно-основного взаимодействия. Полученные по этим соотношениям зависящие и независящие от температуры вклады в изменения термодинамических характеристик изучаемых процессов кислотно-основного взаимодействия по сульфгидрильным группам в водных растворах дитиолов при 298 К приведены в табл. 3.

Результаты показывают, что при отщеплении протонов сульфгидрильных групп температурно-независимые составляющие энтальпии ($\Delta_r H_{нз}^\circ$) намного превышают по абсолютной величине вклад электростатических взаимодействий ($\Delta_r H_3^\circ$). Для процессов ступенчатой диссоциации двух протонов SH-групп значения температурно-зависимой составляющей ($\Delta_r G_3^\circ$) близки между собой, что свидетельствует об одинаковой природе рассматриваемых процессов.

Отрицательное значение $\Delta_r S_3^\circ$ обусловлено гидратацией образующихся ионов вследствие увеличения энергии электростатического взаимодействия полярных молекул растворителя с продуктами диссоциации.

Сравнительный анализ полученных термодинамических характеристик димеркаптоянтарной кислоты, унитиола и оксиунитиола позволяет отметить влияние строения димеркаптоянтарной кислоты на величины констант диссоциации. В процессах ее диссоциации значительно большее влияние, нежели сульфогруппа унитиола и оксиалкильный радикал оксиунитиола, оказывают карбоксильные группы. При диссоциации по сульфгидрильным группам оно проявляется в увеличении кислотности димеркаптоянтарной кислоты по сравнению с унитиолом и оксиунитиолом.

Из данных табл. 3 следует, что рассматриваемые процессы последовательного отщепления протонов H_4Y характеризуются эндоэффектами. Также видно, что с ростом основности атома серы (pK°) возрастает эндотермичность отрыва протона от сульфгидрильных групп, что согласуется с теорией кислот и оснований.

Величины ΔH° и ΔG° свидетельствуют о том, что диссоциация по первой сульфгидрильной группе осуществляется легче, чем по второй. Эта закономерность объясняется с позиции теории кислот и оснований Усановича. Так, в ряду $H_2Un^- < HUn^{2-}$ возрастают основные свойства, поэтому кислотная диссоциация в этом ряду затрудняется, что характерно и для других дитиолов.

Считается, что вклад $\Delta_r G_3^\circ$ характеризует действующие силы электростатической природы, чувствительные к окружению иона. Напротив, величина $\Delta_r G_{нз}^\circ$ обусловлена короткодействующими силами, а потому мало зависит от температуры и ближайшего окружения частиц. Автор [20] отмечал, что термин “электростатический” и

“неэлектростатический” нельзя понимать в абсолютном смысле, поскольку $\Delta_r G_3^\circ$ и $\Delta_r G_{\text{нз}}^\circ$ не отражают электростатический и неэлектростатический вклады в энергию связи. Кроме того, составляющая энергии связи электростатического характера входит и в температурно-независимый член. Однако, если величинам $\Delta_r G_3^\circ$ и $\Delta_r G_{\text{нз}}^\circ$ не придавать абсолютного значения, а считать их пропорциональными вкладам [21, 22], то такой подход может оказаться весьма плодотворным, позволяя с единых позиций рассматривать реакции кислотно-основного взаимодействия в водном растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Оспанов Х.К., Оспанова А.К.* Электрохимические и термодинамические свойства унитиола и унитиолантных комплексов. Алматы, 2002. 328 с.
2. Тиоловые соединения в биохимических механизмах патологических процессов / Под ред. В.В. Соколовского. Л.: Химия, 1979. 90 с.
3. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. Руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов в лабораторных условиях. М.: Химия, 1974. 407 с.
4. *Васильев В.П., Лобанов Г.А.* // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. № 4. С. 699.
5. *Parker W.B.* Thermal properties of Aqueous Uni-Univalent Electrolytes. Washington: NSRDS-NBS, 1965. В. 2. Р. 342.
6. Термические константы веществ. Справочник под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1978.
7. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. С. 112.
8. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
9. *Васильев В.П., Раменская Л.М., Утегулов Р.Н., Камысбаев Д.Х.* // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 1. С. 210.
10. *Оспанов Х.К., Камысбаев Д.Х., Утегулов Р.Н., Сабдалинова Л.К.* Определение констант кислотной диссоциации унитиола на фоне хлорида натрия // Сб. работ по химии, Алма-Ата: КазГУ, 1988. Вып. 11. С. 235.
11. *Оспанов Х.К., Васильев В.П., Гаравин В.Ю., Нухин А.Н.* // Коорд. химия. 1989. Т. 15. № 12. С. 1619.
12. *Камысбаев Д.Х., Каленова А.С., Утегулов Р.Н., Оспанов Х.К.* // Комплексообразование в растворах и окислительно-восстановительные процессы. Алматы: Изд-во ВКГУ, 1997. С. 3–8.
13. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2669.
14. *Васильев В.П., Лобанов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. № 4. С. 740.
15. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
16. *Васильев В.П., Ясинский Ф.П.* // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 28. № 3. С. 579.
17. *Frank H.S., Wen W.Y.* // Disc. Faraday Soc. 1957. № 24. Р. 133.
18. *Gurny R.W.* // J. Chem. Phys. 1938. V. 6. Р. 499.
19. *Gurny R.W.* Ionic processes in solutions. N. Y., 1953.
20. *Anderegg G.* // Helv. Chim. Akta. 1968. V. 51. № 8. Р. 1856.
21. *Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 11. С. 2785.
22. *Васильев В.П.* // Там же. 1958. Т. 30. № 1. С. 3.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 547.458.81:541.571.9

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ
ФИБРОИНА НАТУРАЛЬНОГО ШЕЛКА В ОКСИДЕ
N-МЕТИЛМОРФОЛИНА**

© 2003 г. Н. П. Новоселов, Е. С. Сашина

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

Поступила в редакцию 08.05.2002 г.

Экспериментально изучены реологические свойства и Θ -температура разбавленных растворов фиброина натурального шелка в бинарном органическом растворителе N-метилморфолин-N-оксид – диметилсульфоксид при различных температурах и содержании диметилсульфоксида. Показано, что в интервале температур 368–388 К растворы фиброина имеют относительно невысокую характеристическую вязкость. Для исследуемых растворов определена Θ -температура, равная 408–413 К.

Поведение растворов природных полимеров, и особенно фиброина натурального шелка, мало изучено, что связано, в частности, с ограниченной растворимостью фиброина шелка. Реологические свойства растворов полимеров позволяют судить о структурных особенностях полимеров и растворителей. Например, вязкость разбавленных растворов характеризует взаимодействие сегментов макромолекулы с молекулами растворителя [1, 2].

Одна из важнейших термодинамических характеристик растворов полимеров – Θ -температура¹, при которой энергия Гиббса смешения полимера с растворителем равна энергии Гиббса образования идеального раствора. Θ -температура является критической температурой смешения полимера бесконечно большой молекулярной массы с растворителем. При этой температуре суммарная энергия взаимодействия сегментов полимерной цепи друг с другом и с молекулами растворителя равна нулю (указанные взаимодействия компенсируют друг друга), размеры макромолекул наименее возмущены и искажены внутри- и межмолекулярным взаимодействием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами определена характеристическая вязкость растворов фиброина натурального шелка в N-метилморфолин-N-оксиде (I) с содержанием воды 4.4 мас. % с добавлением диметилсульфоксида (ДМСО), так что мольный состав растворителя I: 0.3 H₂O : 1.8 ДМСО при 368 и 388 К на капиллярном вискозиметре Уббелюде. Температура плавления растворителя составила 341–345 К, плотность

1.038 г/см³. Температуру раствора поддерживали при помощи ультратермостата фирмы “Haake”². Погрешность измерений составила $\pm 8\%$.

Для нахождения величин при бесконечном разбавлении экспериментальные зависимости экстраполировали на ось ординат. Расчет характеристической вязкости проводили по эмпирическим уравнениям:

Хаггинса

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + [\eta]^2 K_H c, \quad (1)$$

Шульце–Блашке

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + [\eta] K_{SB} \eta_{sp}, \quad (2)$$

Мартина

$$\ln(\eta_{sp}/c) = \ln[\eta] + [\eta] K_M c, \quad (3)$$

где K_H , K_{SB} и K_M – константы соответственно Хаггинса, Шульце–Блашке и Мартина.

Рассчитаны значения K_H , K_{SB} , K_M , которые характеризуют взаимодействие сегментов макромолекул полимера с растворителем. Средние значения $[\eta]$ и K находили по формулам [4]: для систем с термодинамически плохим растворителем

$$[\eta] = ([\eta]_{SB} + [\eta]_H)/2, \quad (4)$$

$$K = (K_{SB} + K_H)/2, \quad (5)$$

для систем с термодинамически хорошим растворителем

$$[\eta] = ([\eta]_M + [\eta]_H)/2, \quad (6)$$

$$K = (K_M + K_H)/2. \quad (7)$$

¹ При Θ -температуре (температуре Флори) [3] химический потенциал растворителя $\Delta\mu_1$ и второй вириальный коэффициент A_2 равны нулю, растворитель при этих условиях называется идеальным.

² Авторы благодарят директора Тюрингского института исследований текстиля и полимеров, доктора Х. Бюргера (г. Рудольштадт, Германия), за предоставленную возможность выполнить приведенные измерения.

Устойчивость растворов к осаждению характеризовали объемной долей ϕ осадителя (ацетон) при появлении мутности и рассчитывали по формуле

$$\phi = V/(V + V_p), \quad (8)$$

где V – объем осадителя, мл; V_p – объем раствора, мл.

Для определения Θ -температуры растворов фиброина шелка в смесях I с ДМСО нами использован метод, описанный в работах [1, 2, 4] и основанный на исследовании зависимости плотности растворов полимеров от температуры, результаты которого хорошо согласуются с полученными другими методами³. Плотность определяли пикнометрически при термостатировании растворов. Известно [1], что существует связь между плотностью распределения сегментов макромолекулы полимера в растворе и ее радиусом инерции, который зависит от температуры. Изменение пространственного расположения атомов вследствие термического расширения жидкости меняет также взаимодействие между атомами и приводит к изменению плотности раствора. Как показал Адамски [5], в случае полимерных растворов изменение распределения сегментов макромолекул дополнительно влияет на зависимость плотности раствора от температуры. Поскольку степень набухания макромолекулы ниже и выше Θ -точки по-разному зависит от температуры, зависимости плотности раствора от температуры выше и ниже Θ -точки имеют разные углы наклона, изменение наклона происходит в Θ -точке. В результате по точке перегиба из зависимости плотности раствора от температуры находили $T = \Theta$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены зависимости вязкости разбавленных растворов фиброина шелка от концентрации. Точки пересечения с осью ординат соответствуют величинам $[\eta]$. Для растворов фиброина в растворителе I: 0.3 H₂O : 1.8 ДМСО расчет средних значений $[\eta]$ по уравнениям (4), (6) и константы K по (5), (7) дает близкие значения, приведенные в табл. 1.

Видно, что характеристическая вязкость растворов фиброина при увеличении температуры от 368 до 388 К уменьшается в связи с ослаблением взаимодействия макромолекул друг с другом при ускорении теплового движения. При этом константа K , характеризующая взаимодействие между полимером и растворителем, увеличивает-

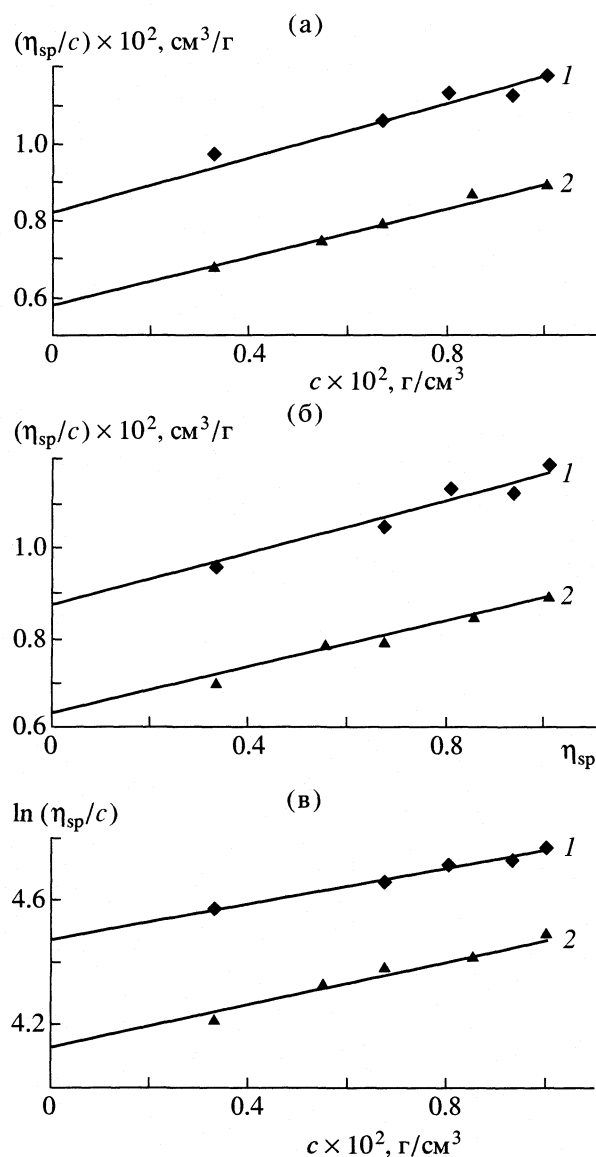


Рис. 1. Определение $[\eta]$ для растворов фиброина в растворителе I: 0.3 H₂O : 1.8 ДМСО при 368 (1) и 388 К (2); экстраполяция по Хаггинсу (а), по Шульце-Блашке (б) и по Мартину (в).

ся в результате усиления взаимодействия с растворителем. Поскольку K является функцией набухания и параметра эффективного исключенного объема макромолекул [6], то можно считать, что с ростом температуры значения этих конформационных характеристик макромолекул умень-

Таблица 1. Значения $[\eta]$ см³/г, и K , рассчитанные по уравнениям Хаггинса, Шульце-Блашке и Мартина для растворов фиброина шелка в растворителе I: 0.3 H₂O : 1.8 ДМСО

T, K	$[\eta]_H$	$[\eta]_{SB}$	$[\eta]_M$	$[\eta]_{cp}$	K_H	K_{SB}	K_M	K_{cp}
368	85	87	87	86	0.52	0.30	0.34	0.41
388	58	63	62	60	0.94	0.47	0.60	0.71

³ Наиболее распространен способ определения Θ -температуры из температурных зависимостей характеристических вязкостей различных фракций полимера. Предложенный Адамски [5] метод не требует использования различных фракций и основан на построении температурной зависимости плотности или показателя преломления раствора полимера.

Таблица 2. Средние значения характеристической вязкости, константы взаимодействия K и устойчивости к осаждению (ϕ) ацетоном 0.1%-ных растворов фиброина при 368 К в растворителе I: 0.3H₂O : xДМСО

x	$\eta_{\text{ср}}$	$K_{\text{ср}}$	ϕ
1.5	134	0.24	0.688
1.7	103	0.31	–
1.8	85	0.41	0.695
2.0	71	0.52	0.697
2.2	63	0.62	0.700

Таблица 3. Значения Θ -температур для 3%-ных растворов фиброина шелка в растворителе I: 0.3H₂O : x ДМСО

x	Θ , К	x	Θ , К
0.7	413	1.7	411
1.2	412	2.2	408

шаются. Увеличение температуры приводит к приближению раствора к идеальному состоянию.

Предполагая, что в интервале температур от 368 до 388 К зависимость $\lg[\eta]$ от обратной температуры $1/T$ прямолинейна, авторы [7] рассчитали энергию Гиббса активации вязкого течения в данном диапазоне температур:

$$\Delta G = R(\lg[\eta]_{T_2} - \lg[\eta]_{T_1}) / (1/T_1 - 1/T_2) = 8.8 \text{ кДж/моль.} \quad (9)$$

В табл. 2 представлены значения характеристической вязкости и константы Хаггинса при 368 К при различном содержании ДМСО в растворителе. Видно, что при увеличении концентрации ДМСО характеристическая вязкость растворов $[\eta]$ уменьшается, а константа взаимодействия K_H увеличивается. Уменьшение вязкости объясняется деструктурированием растворителя, а увеличение константы взаимодействия происходит вслед-

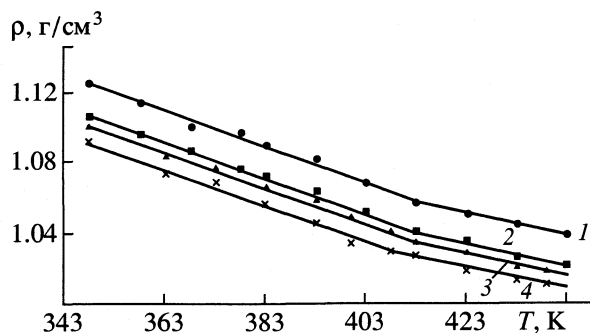


Рис. 2. Температурные зависимости плотности 3%-ных растворов фиброина в растворителе I: 0.3 H₂O : x ДМСО; $x = 0.7$ (1), 1.2 (2), 1.7 (3) и 2.2 (4).

ствие того, что энергия сольватации макромолекул растворителем возрастает [8–13].

Таким образом, увеличение содержания ДМСО в изученном диапазоне соотношений компонентов смеси приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия полимер – растворитель. Это подтверждается также данными по устойчивости 0.1%-ных растворов фиброина при различном содержании ДМСО. Как видно из представленных в табл. 2 данных, наблюдается тенденция к росту устойчивости растворов с увеличением содержания ДМСО в растворителе, что свидетельствует об увеличении энергии сольватации полимера.

Зависимости плотности 3%-ных растворов фиброина шелка в I (4.4% воды) при различном содержании ДМСО от температуры представлены на рис. 2. В табл. 3 приведены значения Θ -температур, соответствующие точкам перегиба зависимости плотности от температуры для растворов с различным содержанием ДМСО.

Можно отметить, что Θ -температура для растворов фиброина шелка в смесях I–ДМСО достаточно высока и составляет 408–413 К. Для сравнения Θ -температура раствора трибутиратцеллюлозы в смеси додекан–тетралин (75 : 25) составляет 403 К, раствора трикаприлатцеллюлозы в диметилформамиде – 413 К. Эти показатели намного выше, чем для растворов синтетических полимеров в органических растворителях, у которых Θ -температура находится, как правило, в пределах 293–323 К, за исключением, например, растворов полипропилена в феноловом эфире, для них Θ -температура составляет 418–426 К [5, 14].

Ниже Θ -температуры – область более слабого взаимодействия полимера с растворителем. При температуре ниже Θ -точки в исследованных растворах фиброина взаимодействие сегментов макромолекул друг с другом достаточно велико, и имеет место тенденция к самоассоциации макромолекул. При Θ -температуре взаимодействия между сегментами макромолекул и макромолекул с растворителем компенсируют друг друга, а при температуре выше Θ -точки взаимодействие макромолекул фиброина с растворителем сильнее межмолекулярного взаимодействия. Обнаружено также некоторое снижение Θ -температуры при увеличении содержания ДМСО в растворителе, что согласуется с нашими данными об увеличении интенсивности взаимодействия комплекса I–ДМСО с полимером по сравнению с чистым I [15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Твердохлебова И.И. Конформация макромолекул. М.: Химия, 1981. 284 с.
2. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.

3. Flory P.J., Schultz A.K. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 3888.
4. Sakai T. // J. Polymer Sci. 1968. Pt. A-2. V. 6. P. 1535.
5. Адамски П. // Высокомолекуляр. соединения. 1970. Т. 12А. С. 2770.
6. Peterson J.M., Fixman M.J. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 2516.
7. Тагер А.А., Ботвинник Г.О., Древаль В.Е. // Успехи реологии полимеров. М.: Химия, 1970. С. 229–240.
8. Новоселов Н.П., Сашина Е.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. № 4. С. 91.
9. Новоселов Н.П., Бандура А.В., Третьяк В.М. и др. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1207.
10. Novosjelow N.P., Sachina E.S. // Cell. Chem. Technol. 1999. V. 33. № 5–6. P. 361.
11. Новоселов Н.П., Сашина Е.С., Козлов И.Л. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1254.
12. Новоселов Н.П., Сашина Е.С. // Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001. С. 363–397.
13. Новоселов Н.П., Сашина Е.С., Третьяк В.М. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 78.
14. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. 360 с.
15. Новоселов Н.П., Сашина Е.С., Доньшина Е.В. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 1. С. 146.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

О РАЗЛИЧИИ ВЕСОВЫХ МНОЖИТЕЛЕЙ ДЛЯ σ - И π -ЭЛЕКТРОНОВ
ПРИ РАСЧЕТАХ МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

© 2003 г. А. М. Долгоносов

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

Поступила в редакцию 15.08.2001 г.

Показано, что различные вклады в межатомные взаимодействия (внутри- и межмолекулярные связи) для электронов, образующих простые и кратные ковалентные связи, связаны с вырожденностью состояния электрона.

В полуэмпирических методах описания межатомных взаимодействий, вклад в энергию взаимодействия для π -связи принимается большим, чем для σ -связи [1, 2]. В работах [3–5] было эмпирически определено и многократно проверено при описании адсорбции непредельных углеводородов отношение весовых множителей π - и σ -электронов, равное 1.41. Покажем, что эта величина может быть оценена из характеристик ковалентных связей.

То, что параметры атомов симметрично входят в выражение для энергии их связи, следует из известных теоретических и эмпирических соотношений, найденных Лондоном, Гайтлером, Ленард–Джонсом и др. [6]. В работе [7] был развит квазиклассический метод описания самосогласованного поля многокомпонентного электронного газа, позволяющий получить выражения для энергии межатомных взаимодействий. В частности, было показано, что она связана с характеристиками V каждого атома через симметричную операцию – их произведение:

$$E_{12} = f(X_{12}, r_{12});$$

$$X_{12} = V_1 V_2 = \sum_{i(1)} v_i \sum_{j(2)} v_j, \quad (1)$$

где r_{12} – межъядерное расстояние, v – “объем” или весовой множитель одного электрона, принятый равным 1 для σ -электрона; V – электронный “объем” атома, равный сумме “объемов” электронов атома, которые участвуют в связи; индексы нумеруют все участвующие в связи электроны; цифра при знаке суммы указывает на то, что суммирование проводится по электронам одного из атомов.

В работе [8] выведен критерий участия электрона в межатомном взаимодействии – радиус экранирования, обратно пропорциональный корню из высоты потенциального барьера, преодолеваемого электроном. Круг электронов, участвую-

щих в связи, ограничен сферой с центром на ядре атома и радиусом, равным их радиусу экранирования (“сфера экранирования”). “Объем” электрона учитывается в “объеме” его атома только в том случае, когда ядро атома, с которым рассматривается взаимодействие, попадает внутрь сферы экранирования электрона.

Необходимо делать принципиальное различие между введенным в нашем подходе понятием “объема” и соответствующим числом электронов, хотя количественно эти характеристики часто совпадают. “Объем” невырожденного электрона нормирован на единицу, однако, как будет показано ниже, электроны, находящиеся в вырожденном состоянии, характеризуются другими (большими) величинами. При соответствующей нормировке понятию “объем” атома отвечает понятие *вероятности* для его электронов принимать участие в рассматриваемой связи. Такая вероятность определяется числом электронных состояний, реализуемых при связывании атомов.

Роль произведения “объемов” в описании взаимодействия атомов проясняет следующее тождество:

$$V_1 V_2 \equiv [(V_1^{1/2} + V_2^{1/2})^2 - V_1 - V_2] / 4. \quad (2)$$

В терминах вероятности выражение в скобках описывает избыточную величину, появляющуюся при связывании атомов.

С другой стороны, энергия ковалентной связи является функцией избыточной электронной плотности в межъядерном пространстве:

$$\begin{aligned} \bar{\rho}(r_{12}) &\propto (Z_1 + Z_2) \left[\int_{(l=r_{12})} \Psi^* \Psi d\tau - \int_{(l=\infty)} \Psi^* \Psi d\tau \right] = \\ &= (Z_1 + Z_2) [\bar{\Psi}^*(r_{12}) \bar{\Psi}(r_{12}) - A], \\ A &= \bar{\Psi}^*(\infty) \bar{\Psi}(\infty) = 1/2, \end{aligned} \quad (3)$$

где Z_1 и Z_2 – заряды ядер в единицах элементарного заряда; $d\tau$ – элемент объема пространства, l – межатомное расстояние; черта над символом обозначает усреднение на масштабе (указанном в скобках), совпадающем с одним из аргументов функциональной связи. Первый интеграл равен вероятности для атомного электрона попасть между плоскостями, проведенными через ядра перпендикулярно межатомной оси на расстоянии r_{12} друг от друга, а второй интеграл обозначает то же при бесконечном расстоянии между атомами. При интегрировании в (3) учитывалось, что электронная волновая функция в межъядерном пространстве зависит от длины связи. При разведении атомов на бесконечное расстояние избыточная электронная плотность будет равна нулю, а в межъядерном пространстве будет находиться ровно половина всех электронов.

Таким образом, можно записать

$$E_{12} = F(\bar{\rho}(r_{12})) = f(X_{12}, r_{12}),$$

откуда

$$\bar{\rho}(r_{12}) = g(V_1 V_2). \quad (4)$$

Сравнивая по смыслу (2) и (3) и имея в виду (4), запишем уравнение:

$$\begin{aligned} (V_1 V_2)^{1/2} &= \\ &= (Z_1 + Z_2)(\psi(r_{12})\psi^*(r_{12}) - 1/2) \propto \bar{\rho}(r_{12}), \end{aligned} \quad (5)$$

согласно которому, избыточная плотность в межъядерном пространстве пропорциональна среднему геометрическому вероятностей для электронов атомов участвовать в рассматриваемой связи.

Упростим выражение (5), сделав подстановку:

$$\begin{aligned} \bar{\psi}(r_{12}) &= \frac{1}{\sqrt{2}(Z_1 + Z_2)^{1/2}} \bar{\psi}_1(r_{12}) + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2}(Z_1 + Z_2)^{1/2}} \bar{\psi}_2(r_{12}), \end{aligned} \quad (6)$$

где $\bar{\psi}_a(r_{12}) \equiv \psi_a = \exp(i\phi_a)$, $a = 1, 2$. Получим

$$\frac{1}{2}(\psi_1^* \psi_2 + \psi_1 \psi_2^*) \equiv \cos(\phi_1 - \phi_2) = \left(\frac{V_1 V_2}{Z_1 Z_2}\right)^{1/2} \equiv \alpha. \quad (7)$$

В рассматриваемой задаче величина $\bar{\psi}_a(r_{12}) \equiv \psi_a$ есть характеристика атома, зависящая от длины связи. В таком случае фаза ϕ_a является функцией скалярного произведения волнового вектора электронов атома (\mathbf{k}_a) и межъядерного вектора:

$$\phi_a = \phi(\mathbf{k}_a \mathbf{r}_{aa'}) = \sum_i A_i (\mathbf{k}_a \mathbf{r}_{aa'})^i; \quad (8)$$

$$a, a' = 1, 2; \quad a' \neq a; \quad i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

По меньшей мере, одна из нечетных констант A_i в (8) не равна нулю, что следует из вполне реального частного случая связи одинаковых атомов при условии $\alpha \neq 1$. При устремлении межъядерного расстояния к нулю, начиная с некоторого его значения, число участвующих в связи электронов не может обратиться в нуль, поэтому отрицательные степени в (8) отсутствуют. Свободный член ($i = 0$) в уравнении (7) уничтожается и поэтому не играет роли. Ограничимся одним, линейным, членом в разложении (8), а константу A_1 без потери общности дальнейшего вывода можно положить равной 1:

$$\phi_a = (\mathbf{k}_a \mathbf{r}_{aa'}); \quad \phi_1 - \phi_2 = (\mathbf{r}_{12}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)). \quad (8')$$

Если $1 - \alpha \ll 1$, то выражение (7) факторизуется. С учетом (8') найдем

$$\cos(\mathbf{k}_a \mathbf{r}_{12}) \approx (V_a/Z_a)^{1/2}. \quad (9)$$

Из условия (9) можно найти величины проекции волнового вектора на ось x , соединяющую атомы

$$k_{ax} \approx \pm r_{12}^{-1} \arccos(V_a/Z_a)^{1/2}. \quad (10)$$

В образовании двойной (тройной) связи от каждого атома участвует один σ -электрон и один (два) π -электрона. Аналогично (9) получим

$$\begin{aligned} \cos(\mathbf{k}_{\sigma a} \mathbf{r}'_{12} + \sum \mathbf{k}_{\pi a} \mathbf{r}'_{12}) &= \\ &= \cos[r'_{12}(k_{\sigma ax} + \sum k_{\pi ax})] \approx (V'_a/Z_a)^{1/2}, \end{aligned} \quad (11)$$

где r'_{12} – длина кратной связи, V'_a отличается от V_a заменой одного (двух) σ -электронов на π -электроны двойной (тройной) связи. Приравняв $k_{\sigma ax} = k_{ax}$ и подставив (10) в (11), получим

$$V'_a = Z_a \cos^2\left(\frac{r'_{12}}{r_{12}} \arccos\left(\frac{V_a}{Z_a}\right)^{1/2} \pm \sum k_{\pi ax} r'_{12}\right). \quad (12)$$

Ввиду того, что межъядерная ось является для π -электронов узловой линией, составляющая их волнового вектора вдоль оси x равна нулю. Поэтому подставим в (12) $\sum k_{\pi ax} = 0$:

$$V'_a = Z_a \cos^2\left(\frac{r'_{12}}{r_{12}} \arccos\left(\frac{V_a}{Z_a}\right)^{1/2}\right). \quad (13)$$

Заметим, что выражение (13) справедливо как для двойной, так и для тройной связи.

В более общем случае, когда $1 - \alpha \sim 1$, пропуская вычисления, аналогичные приведенным выше, вместо (13) запишем

$$\alpha' = \cos\left(\frac{r'_{12}}{r_{12}} \arccos \alpha\right). \quad (14)$$

В частности, для гомоядерных связей из (14) следует

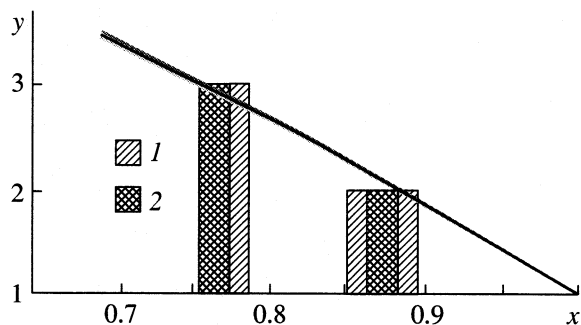


График функции (16); 1 — области экспериментальных данных; 2 — данные по гомоядерным соединениям (СС, NN).

$$V' = Z \cos\left(\frac{r'_{12}}{r_{12}} \arccos \frac{V}{Z}\right). \quad (15)$$

Рассмотрим примеры. Для СС-связей ($Z_a = 6$, $V_a = 4$; для двойной связи $r'_{12}/r_{12} = 0.864$, для тройной связи $r'_{12}/r_{12} = 0.780$) из формулы (15) следует: для двойной связи $V'_a = 4.48$; для тройной связи $V'_a = 4.76$. Таким образом, в среднем для π -электронов углерода найдем $v_\pi = 1 + (0.48 + 0.79)/3 = 1.41$.

Согласно формуле (13), если все электроны атома участвуют в образовании σ -связи ($V_a = Z_a$), то и для кратных связей получим $V_a = Z_a$. Естественно предположить, что V_a может отличаться от Z_a на число электронов замкнутых оболочек (для которых радиус экранирования короче, чем для электронов внешних оболочек); в случае атомов второго периода — на 2. Воспользуемся формулой (13) для определения весовых множителей для π -электронов атомов кислорода и азота. Для кислорода ($Z_a = 8$, $V_a = 6$; для двойной связи с углеродом $r'_{12}/r_{12} = 0.852$) получим $V'_a = 6.51$, для азота ($Z_a = 7$, $V_a = 5$) для двойной связи $r'_{12}/r_{12} = 0.862$, для тройной связи $r'_{12}/r_{12} = 0.756$ и соответственно $V'_a = 5.472$ и 5.803 . Наконец, для связей между азотом и кислородом ($r'_{12}/r_{12} = 0.89$) найдем для азота 5.38, для кислорода 6.38.

Таким образом, получили, что для разных атомов второго периода и для разных по кратности связей весовой множитель для π -электрона составляет ~ 1.4 (при условии, что в связях не участвуют электроны K -оболочки; если же участвуют все электроны, то $v_\pi = 1$).

Результаты проведенного исследования можно наглядно продемонстрировать. На рисунке дан график функции $y(x)$:

$$y = 1 + \left\{ 2 - Z_a \sin^2 \left[x \arccos \left(\frac{Z_a - 2}{Z_a} \right)^{1/2} \right] \right\} / 0.4, \quad (16)$$

$$x = r'_{12}/r_{12}$$

для $Z_a = 6, 7, 8$. Функция получена из (13) путем подстановки $V_a = Z_a - 2$ в выражение $y = (V'_a - V_a)/0.4 + 1$.

Величину y можно интерпретировать как кратность связи. Тогда получим соответствующие отношения длин кратных и простых связей x , с удовлетворительной точностью согласующиеся с экспериментальными данными [9] (расхождение $\sim 3\%$). Для двойных связей углерода, азота и кислорода теоретически получены отношения, соответственно равные 0.882, 0.884 и 0.885; для тройных связей углерода и азота — 0.753 и 0.757.

Вычисления по формуле (14) точнее, хотя и более кропотливые. С помощью формулы (14) значение v_π получается с меньшим разбросом и приближается к 1.41 (кривые, построенные с учетом указанной величины и в согласии с (15):

$$y = 1 + \left\{ 2 - Z \left[1 - \cos \left(x \arccos \frac{Z-2}{Z} \right) \right] \right\} / 0.41,$$

совпадают в масштабе графика с уже имеющимися).

Близость полученной величины к $\sqrt{2}$ приводит к выводу о ее связи с различной симметрией, характерной для σ - и π -электронов. Покажем, что такое значение вытекает из двукратной вырожденности состояния электронов π -связи.

Вернемся к соотношению (1) и раскроем суммы:

$$V_1 V_2 = \frac{1}{2} \left(\sum_{ij} v_i v_j - \sum_{ij(1)} v_i v_j - \sum_{ij(2)} v_i v_j \right), \quad (17)$$

где $v_i = v_j = 1$. Суммирование производится по всевозможным парам электронов. Коэффициент $1/2$ появился из-за отсутствия ограничения на последовательность индексов при суммировании.

Применим формулу (17) для пар электронов σ - и π -связей. Для σ -связи проекция орбитального момента ее электронов на межъядерную ось принимает единственное (нулевое) значение, поэтому у пары σ -электронов реализуется одно состояние:

$$v_\sigma^2 = (v_{i(1)} v_{j(2)} + v_{j(1)} v_{i(2)}) / 2 = 1.$$

Для электронов π -связи проекция орбитального момента на ту же ось принимает одинаковое значение, равное либо $+1$, либо -1 (в зависимости от того, правовинтовая или зеркальная ей система

координат используется), поэтому на электроны π -связи приходится четыре члена:

$$v_{\pi}^2 \equiv [v_{i(1)}v_{j(2)}(m = +1) + v_{j(1)}v_{i(2)}(m = -1) + v_{i(1)}v_{j(2)}(m = -1) + v_{j(1)}v_{i(2)}(m = +1)]/2 = 2,$$

откуда следует $v_{\pi} = \sqrt{2}$.

Таким образом, n -кратное вырождение состояния соответствует увеличению суммы парных электронных произведений в n раз, что придает паре электронов связи повышенный электронный "объем": $v_e = n^{1/2}$. Необходимо иметь в виду, что электронный баланс диктует следующее условие: если $\sum V_a = \sum Z_a$, то $v_e \equiv 1$. И наоборот: если хотя бы одно значение $v_e > 1$, то $\sum V_a < \sum Z_a$.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33096).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
2. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
3. Долгоносов А.М. // Докл. АН. 1998. Т. 358. № 3. С. 355.
4. Dolgonosov A.M. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. № 24. P. 4715.
5. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 391.
6. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
7. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1811.
8. Долгоносов А.М. // Там же. 2002. Т. 76. № 12. С. 2216.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Пер. с англ. Е.Л. Розенберга, С.И. Кошпель. М.: Мир, 1976. 541 с.

НЕКОТОРЫЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ПОЛНЫМИ ЭНЕРГИЯМИ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ МОЛЕКУЛ, КЛАСТЕРОВ УГЛЕРОДА
И ИХ ИЗОСТРУКТУРНЫМИ АНАЛОГАМИ СО СВЯЗЯМИ В–N

© 2003 г. И. В. Станкевич*, Е. Г. Гальперн*, Р. Сэто**

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

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет

Поступила в редакцию 10.04.2002 г.

В рамках адиабатического приближения, исходя из вариационного принципа для оператора Шредингера, получены оценки снизу для полных энергий некоторых углеводородных молекул и кластеров углерода. Показано, что замена одной или нескольких связей С–С в таких системах на связи В–N приводит к уменьшению полной энергии. Получены оценки для разностей полных энергий таких систем. Рассмотрен ряд примеров.

Молекулы, в которых имеются связи В–N, образуют достаточно широкий класс химических соединений. К системам такого типа относятся донорно-акцепторные комплексы вида $R_3N \rightarrow BR'_3$, различные гетероциклические сопряженные соединения, например, производные боразола $R_6(BN)_3$, трубчатые формы нитрида бора и карбонитрида бора [1–6]. Заметим, что пара атомов В–N изоэлектронна паре атомов С–С. Поэтому для каждого соединения, в котором имеется связь В–N, как правило, существует изоструктурное соединение, в котором эта связь заменена на связь С–С. Расчеты приближенными методами квантовой химии ряда конкретных молекул, содержащих одну или несколько связей В–N и их изоэлектронных аналогов, образующихся в результате замены некоторых связей В–N на связи С–С, показывают, что полные энергии молекул первого класса во многих случаях значительно меньше, чем полные энергии молекул второго класса [7–9]. В работе [6] мы установили, что такие неравенства являются следствием выпуклости зависимостей полных энергий (E) молекулярных систем от зарядовых чисел атомов Z_μ (см. [10], а также работы [11, 12] и ссылки в них).

В последние годы наряду с кластерами углерода полиэдрического или тубулярного типов были получены изоструктурные и изоэлектронные им формы нитридов и карбонитридов бора [3]. Предполагается, что такие соединения могут найти широкое применение в различных областях техники, и в частности, в электронике. В связи с этим представляет интерес провести систематическое сравнение изменений полных энергий при переходе от молекул (называемых нами далее *базовыми* молекулами), остовы которых состоят из атомов углерода, к молекулам, формально получен-

ным из них в результате замены некоторых связей С–С на связи В–N. В настоящей работе такой анализ проведен на примере восьми базовых молекул и некоторых их В,N-производных. Кроме того, мы приводим новый вывод указанных выше неравенств, в котором не используется свойство выпуклости функций $E(Z_\mu)$, и обобщаем эти неравенства на атомы других типов. Расчеты конкретных молекул проведены методом HF/3-21G по комплексу программ GAMESS [13, 14].

СЛУЧАЙ ДВУХ ЦЕНТРОВ

Рассмотрим сначала произвольную молекулу M_1 , в которой содержатся два одинаковых атома A_1 и A_2 с зарядами ядер Z . Обозначим через $R_{A_1A_2}$ расстояние между этими атомами и предположим, что $Z \geq 2$. Заменяем формально атом A_1 на атом с зарядовым числом $Z - 1$, а атом A_2 на атом с зарядовым числом $Z + 1$. Полученная в результате такой операции квазимолекула, обозначаемая через M_2 , изоэлектронна M_1 . Предположим, что координаты атомов при такой замене сохраняются. Пусть $E(M_1)$ и $E(M_2)$ – энергии основных состояний систем M_1 и M_2 , причем $E(M_2)$ вычислена при той же геометрии, что и $E(M_1)$. Покажем, что если положения атомов A_1 и A_2 эквивалентны по симметрии, то имеет место следующее неравенство (в а.е.):

$$E(M_2) < E(M_1) - 1/R_{A_1A_2}. \quad (1)$$

В приближении Борна–Оппенгеймера оператор Шредингера молекулярной системы, состоящей из N ядер с зарядовыми числами Z_a , расположенными в точках R_a , $a = 1, \dots, N$, и t электронами,

текущие координаты которых описываются векторами $r_i, i = 1, \dots, m$, имеет следующий вид (в а.е.):

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \Delta_i + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^m \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{|R_a - r_i|} + \sum_{b > a=1}^N \sum_{a=1}^N \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}, \quad (2)$$

где $r_{ij} = |r_i - r_j|, R_{ab} = |R_a - R_b|, \Delta_i$ – оператор Лапласа i -го электрона, записанный в декартовых координатах. Перепишем оператор (2) в более компактном виде

$$H = H_k + H_{\text{ээ}} + H_{\text{эя}} + H_{\text{яя}},$$

где $H_k, H_{\text{ээ}}, H_{\text{эя}}$ и $H_{\text{яя}}$ – соответственно операторы кинетической энергии m -электронов, энергии электрон-электронного взаимодействия, энергии электрон-ядерного взаимодействия и энергии взаимодействия ядер. Выделим в двух последних слагаемых члены, относящиеся к атомам A_1 и A_2 . Запишем более подробно выражения для $H_{\text{эя}}$ и $H_{\text{яя}}$:

$$-H_{\text{эя}} = \sum_{i=1}^m \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{|R_a - r_i|} + \sum_{i=1}^m \frac{Z_{A_1}}{|R_{A_1} - r_i|} + \sum_{i=1}^m \frac{Z_{A_2}}{|R_{A_2} - r_i|}, \quad (3)$$

$$H_{\text{яя}} = \sum_{b > a=1}^N \sum_{a=1}^N \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} + \frac{Z_{A_1} Z_{A_2}}{R_{A_1 A_2}} + \sum_{a=1}^N \frac{Z_{A_1} Z_a}{R_{A_1 a}} + \sum_{a=1}^N \frac{Z_{A_2} Z_a}{R_{A_2 a}}. \quad (4)$$

В формулах (3) и (4) суммирование по a производится по всем ядрам, кроме ядер A_1 и A_2 .

Обозначим теперь через $H^{(i)}$ оператор Шредингера молекулы $M_i (i = 1, 2)$. Пусть оператор Шредингера H , определенный формулой (2), соответствует молекуле M_1 , т.е. $H^{(1)} = H$. Операторы $H^{(1)}$ и $H^{(2)}$ отличаются только слагаемыми $H_{\text{эя}}^{(i)}$ и $H_{\text{ээ}}^{(i)}$. Подставим в формулы (3) и (4) вместо Z_{A_1} число $(Z - 1)$, а вместо Z_{A_2} – число $(Z + 1)$. Учитывая эквивалентность по симметрии ядер A_1 и A_2 в молекуле M_1 , получим

$$H_{\text{эя}}^{(2)} = \sum_{i=1}^m \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{|R_a - r_i|} + \sum_{i=1}^m \frac{Z - 1}{|R_{A_1} - r_i|} + \sum_{i=1}^m \frac{Z + 1}{|R_{A_2} - r_i|} = \sum_{i=1}^m \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{|R_a - r_i|} + \sum_{i=1}^m \frac{Z}{|R_{A_1} - r_i|} + \sum_{i=1}^m \frac{Z}{|R_{A_2} - r_i|} - \quad (5)$$

$$- \sum_{i=1}^m \frac{1}{|R_{A_1} - r_i|} + \sum_{i=1}^m \frac{1}{|R_{A_2} - r_i|},$$

$$H_{\text{яя}}^{(2)} = \sum_{b > a=1}^N \sum_{a=1}^N \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} + \frac{(Z - 1)(Z + 1)}{R_{A_1 A_2}} + \sum_{a=1}^N \frac{(Z - 1)Z_a}{R_{A_1 a}} + \sum_{a=1}^N \frac{(Z + 1)Z_a}{R_{A_2 a}} = H_{\text{яя}}^{(1)} - 1/R_{A_1 A_2}. \quad (6)$$

Из формул (5), (6) с учетом изоэлектронности молекул M_1 и M_2 следует, что

$$H^{(2)} = H^{(1)} + \sum_{i=1}^m \frac{1}{|R_{A_2} - r_i|} - \sum_{i=1}^m \frac{1}{|R_{A_1} - r_i|} - \frac{1}{R_{A_1 A_2}}. \quad (7)$$

Пусть Ψ_1 и Ψ_2 – собственные функции операторов $H^{(1)}$ и $H^{(2)}$, соответствующие основным состояниям молекул M_1 и M_2 при одной и той же геометрии. Предполагая для простоты, что эти состояния невырождены, и учитывая эквивалентность ядер A_1 и A_2 , усредним левую и правую части в формуле (7) по состоянию Ψ_1 . Получим

$$(H^{(2)}\Psi_1, \Psi_1) = E(M_1) - 1/R_{A_1 A_2} >$$

$$> (H^{(2)}\Psi_2, \Psi_2) = E(M_2)$$

или

$$E(M_2) < E(M_1) \quad (8)$$

(В случае вырождения следует воспользоваться симметрией электронной плотности, усредненной по компонентам.)

Применим неравенство (8) к двухатомной молекуле $M_2 = \text{Э}_1 - \text{Э}_2$. Предположим, что зарядовые числа $Z_1(\text{Э}_1)$ и $Z_2(\text{Э}_2)$ атомов $\text{Э}_i, i = 1, 2$ отличаются на 2. Пусть $Z = 0.5(Z_1(\text{Э}_1) + Z_2(\text{Э}_2))$ и Э – атом с зарядом ядра Z , а M_1 – гомоатомная молекула $\text{Э} - \text{Э}$. Из неравенства (8) следует, что $E(M_1) > E(M_2)$. В частности, если $\text{Э}_1 = \text{B}, \text{Э}_2 = \text{N}$, то молекула $\text{B} - \text{N}$ должна иметь меньшую энергию, чем молекула C_2 . Аналогичные рассуждения показывают, что и в случае достаточно симметричных молекул замена пары атомов углерода, образующих связь $\text{C} - \text{C}$, на атомы B и N с образованием связи $\text{B} - \text{N}$ также приводит к выигрышу в полной энергии. К системам такого типа относятся молекулы бензола, многие фуллерены и др.

ОБЩИЙ СЛУЧАЙ

Предположим теперь, что в молекуле M_1 имеется k пар атомов $(A_1, A'_1), \dots, (A_k, A'_k)$ с зарядами ядер, равными Z , причем атомы каждой пары эквивалентны по симметрии и любые две пары не имеют совпадающих индексов. Заменим атомы A_j каждой пары на атомы с зарядами ядер, равными

$Z - 1$, а все атомы A'_j – на атомы с зарядами $Z + 1$, не меняя при этом геометрию системы. Полученную таким образом квазимолекулу обозначим через M_2 . Очевидно, что M_2 изоэлектронна и изоструктурна молекуле M_1 . Предположим, что в результате одновременной перестановки атомов каждой пары получается молекула M'_2 , эквивалентная M_2 (т.е. атомы молекул M_2 и M'_2 могут быть совмещены друг с другом в результате применения операций вращения и трансляции).

Гамильтонианы $H^{(1)}$ и $H^{(2)}$ молекул M_1 и M_2 отличаются только слагаемыми, соответствующими межъядерным и электрон-ядерным взаимодействиям. Выделяя в них слагаемые, относящиеся к парам атомов $(A_1, A'_1), \dots, (A_k, A'_k)$, после несложных преобразований, аналогичных случаю $k = 1$, можно показать, что операторы $H^{(1)}$ и $H^{(2)}$ связаны между собой следующим соотношением:

$$H^{(2)} = H^{(1)} - \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^k \frac{1}{|R_{A_j} - r_i|} + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^k \frac{1}{|R_{A'_j} - r_i|} + \sum_{j>i=1}^k \left(\frac{1}{R_{A_i A_j}} + \frac{1}{R_{A'_i A'_j}} \right) - \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \frac{1}{R_{A_i A'_j}} \quad (9)$$

Отметим, что при $k = 1$ формула (9) переходит в (7). Вычислим среднее значение оператора $H^{(2)}$ на волновой функции Ψ_1 основного состояния оператора $H^{(1)}$. Используя в случае невырожденного основного состояния симметрию волновой функции, получим равенство

$$(H^{(2)}\Psi_1, \Psi_1) = E(M_1) + \sum_{j>i=1}^k \left(\frac{1}{R_{A_i A_j}} + \frac{1}{R_{A'_i A'_j}} \right) - \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^k \frac{1}{R_{A_i A'_j}} \quad (10)$$

(В случае вырождения следует воспользоваться симметрией электронной плотности, усредненной по компонентам.) Так как $E(M_2) = (H^{(2)}\Psi_2, \Psi_2)$, где Ψ_2 – волновая функция основного состояния молекулы M_2 , то из формулы (10) следует неравенство

$$E(M_2) < E(M_1) + \Delta E, \quad (11)$$

где

$$\Delta E = \sum_{j>i=1}^k \left(\frac{1}{R_{A_i A_j}} + \frac{1}{R_{A'_i A'_j}} \right) - \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^k \frac{1}{R_{A_i A'_j}} \quad (12)$$

Заметим, что атомы одного типа вносят положительные вклады в выражение для ΔE , а вклады от атомов разных типов – отрицательные. Поэтому выражение для ΔE можно записать в следующем символическом виде:

$$\Delta E = \sum_{a \neq b} \frac{\pm 1}{R_{ab}} \quad (13)$$

В формуле (13) суммирование распространено только на атомы A_j и $A'_t, j, t = 1, \dots, k$. Знак “плюс” соответствует атомам одного типа, а “минус” – атомам разных типов. Формула (11) получена при фиксированной геометрии молекулы M_2 , совпадающей с геометрией молекулы M_1 . При оптимизации геометрии это неравенство только усилится.

Следует отметить, что полученные неравенства верны и для любого вариационного метода (независимо от выбора метода и базиса АО и низших по энергии состояний любой фиксированной мультиплетности). Соотношения (10) и (11) легко обобщаются на случай, когда $Z_{A_i} = Z - t, Z_{A'_i} = Z + t$, где t – целое число, $t > 0$. Так, например, формулу (12) теперь следует заменить на неравенство $E(M_2) < E(M_1) + \Delta E$, где

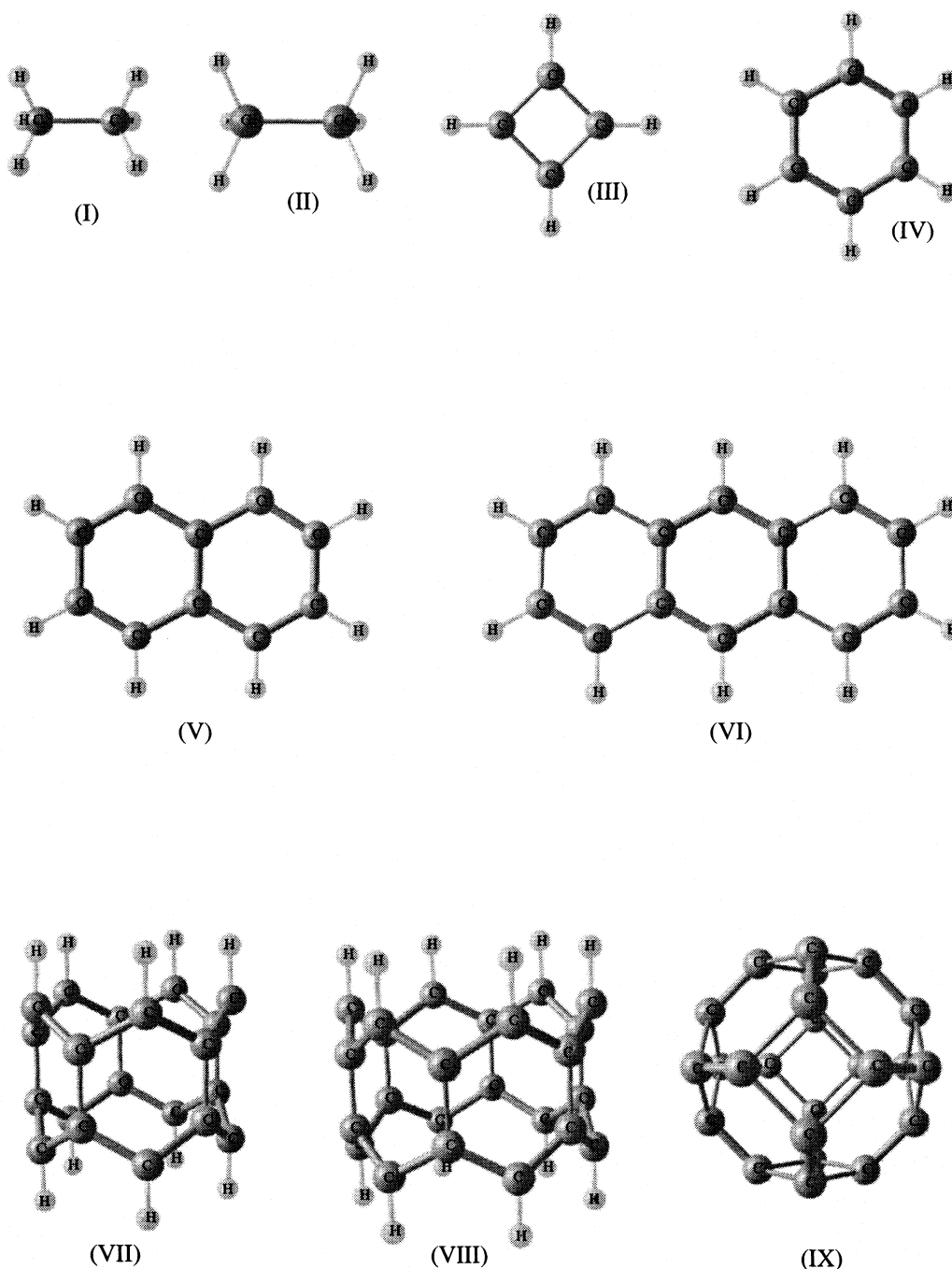
$$\Delta E = \sum_{a \neq b} \frac{\pm t^2}{R_{ab}} \quad (14)$$

Правило для выбора знаков слагаемых в этом выражении не меняется.

ПРИМЕРЫ

Проиллюстрируем формулы (11) и (12) на ряде примеров. На рисунке приведены структуры следующих молекул: этана (I), Ge_2H_6 (II), циклобутандиена (III), бензола (IV), нафталина (V), антрацена (VI), циклических полиаценов $\text{C}_{20}\text{H}_{10}$ (VII) и $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ (VIII), моделирующих фрагменты углеродных остовов (5.0)- и (6.0)-тубуленов (обозначения тубуленов см., например, в [15]) и кластера углерода в форме усеченного октаэдра (IX). Эти молекулы являются базовыми для соответствующих В,N-производных, при этом мы рассматриваем только системы, в которых все или некоторые связи С–С заменены на связи В–N таким образом, что атомы В (N) не соседствуют друг с другом. При таком способе расположения гетероатомов не возникают связи В–В и N–N, энергетически менее выгодные, чем связи В–N. (В случае молекулы II связь Ge–Ge заменена на связь Al–Sb.) Кроме того, пары соседних атомов В–В и N–N вносят достаточно большие “дестабилизирующие” вклады в выражение для ΔE , и величина ΔE может оказаться положительной.

Брутто-формулы базовых углеродных и углеводородных систем и их производных приведены в таблице. Все рассмотренные В,N-производные молекул I–IX инвариантны по отношению к одновременной перестановке атомов В и N. В таблице для всех рассмотренных В,N-систем приведены результаты расчетов методом HF/3-21G значений



Структурные формулы для базовых молекул I–IX.

полной энергии, вычисленной при геометрии базовой молекулы (E^0) и при полной оптимизации энергии (E), а также величины ΔE , характеризующей для каждой пары молекул (углеводородной и соответствующей ей В,N-производной) тот выигрыш в энергии В,N-производной относительно базовой молекулы, который можно оценить по формулам (12) или (13), не проводя квантово-химических расчетов соответствующих В,N-производных. Для этого достаточно знать межатомные

расстояния соответствующего углеродного предшественника. Так, например, известно, что длина (6,6)-связи в икосаэдрическом фуллерене C_{60} равна 1.391 Å [5]. Из формулы (13) следует, что замена этой связи на связь В–N приведет к понижению энергии, как минимум, на 0.38 а.е. Замена всех связей С–С этого фуллерена на связи В–N в одном из шестичленных циклов (с альтернированием атомов в цикле) приводит еще к большему уменьшению энергии. О порядке этой величины можно

Значения полных энергий (E) для молекул I–IX и их гетеропроизводных, рассчитанные в приближении HF/3-21G с полной оптимизацией; E^0 – полные энергии гетероатомных молекул, вычисленные при значениях геометрических параметров, соответствующих базовым молекулам (в а.е.), $\Delta E_1 = E^0 - E$; $\Delta E_2 = E(M_1) - E(M_2)$; M_1 – одна из базовых молекул, M_2 – соответствующая производная

Молекула	$-E$	$-E^0$	ΔE_1	ΔE	ΔE_2
C ₂ H ₆ (I)	78.79				
BNH ₆	82.16	82.11	0.05	0.340	3.37
Ge ₂ H ₆ (II)	4134.15				
AlSbH ₆	6530.11	6530.03	0.08	77.2	2395.96
C ₄ H ₄ (III)	152.77				
(BN) ₂ H ₄	159.77	159.80	0.03	0.948	7.0
C ₆ H ₆ (IV)	229.42				
(BN) ₃ H ₆	239.84	239.79	0.05	1.542	10.42
(BN)C ₄ H ₆	232.84	232.81	0.03	0.382	3.42
BNBNCCH ₆	236.32	236.27	0.05	0.896	6.9
BNCNBCH ₆	236.25	236.17	0.08	0.705	6.83
BNCBNCH ₆	236.23	236.17	0.06	0.824	6.81
C ₁₀ H ₈ (V)	381.22				
(BN) ₅ H ₈	398.64	398.55	0.09	2.602	17.42
C ₁₄ H ₁₂ (VI)	533.00				
(BN) ₇ H ₁₂	557.43	557.32	0.10	3.647	24.43
C ₂₀ H ₁₀ (VII)	758.41				
(BN) ₁₀ H ₁₀	793.65	793.47	0.22	5.078	35.24
C ₂₄ H ₁₂ (VIII)	910.24				
(BN) ₁₂ H ₁₂	952.49	952.31	0.12	6.136	42.29
C ₂₄ (IX)	902.48				
(BN) ₁₂	945.28	945.09	0.19	6.683	42.8

Примечание. Для молекул II величины ΔE определялись по формуле (14), для остальных – по формуле (13).

судить приближенно по значению ΔE для молекул бензола IV и боразола, равной 1.535 а.е. (см. таблицу).

Углеродные фрагменты циклических полиаценов VII и VIII можно рассматривать как структурные модели фрагментов (5.0)- и (6.0)-тубуленов. Из таблицы следует, что выигрыш энергии в результате замены всех связей C–C на связи B–N составляет 4.9 и 5.9 а.е. соответственно.

Заметим, что величины ΔE не зависят от выбора приближенного метода и полностью определяются геометрией базовой молекулы. Для каждого конкретного приближенного метода решений уравнения Шредингера выигрыш энергии $\Delta E = E(M_1) - E(M_2)$ молекулы M_1 за счет замены некоторых связей C–C на связи B–N с образованием молекулы M_2 может оказаться значительно большим. Это видно из значений ΔE_2 , найденных методом HF/3-21G (таблица). Таким образом, реакции замещения в углеводородных молекулах или кла-

стерах углерода некоторых связей C–C на связи B–N являются сильно экзотермическими. Теплоты этих реакций могут быть приближенно оценены по значениям ΔE . Отметим, что разности $\Delta E_1 = E^0 - E$ между значениями энергий B,N-производных, вычисленные при геометрических параметрах базовых молекул (E^0) и при полной оптимизации геометрии (E), отличаются в среднем (на одну связь B–N) не более чем на 0.05 а.е. (таблица). Этот факт является следствием относительной близости геометрических характеристик базовых молекул и их B,N-производных.

Молекулы Ge₂H₆ и AlSbH₆ приведены в качестве иллюстрации систем, к которым применима формула (14). В данном случае параметр $t = 19$.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Министерства промышленности, науки и технологии в рамках Научно-технической програм-

мы “Актуальные направления в физике конденсированных сред” (подпрограмма “Фуллерены и атомные кластеры”) и ИНТАС (проект 00-237).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харгиттаи М., Харгиттаи И. Геометрия молекул координационных соединений в парообразной фазе. М.: Мир, 1996. 248 с.
2. Хьюи Д. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987.
3. Huczko A. // Fullerene Science & Technology. 1997. V. 5. № 6. P. 1091.
4. Golberg D., Bando B., Stéphan O. et al. // J. Electron Microscop. 1999. V. 48. № 6. P. 701.
5. Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии. 1993. № 6. Т. 62. С. 455.
6. Станкевич И.В., Сэто Р. // ФТТ. 2001. Т. 43. № 10. С. 1916.
7. Xia X., Jelski D.A., Bowser J.R., George T.F. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 6493.
8. Zandler M.E., Behram E.C., Arrasmith M.B. et al. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1996. V. 362. P. 215.
9. Станкевич И.В., Чистяков А.Л., Гальперн Е.Г., Гамбарян Н.П. // Журн. структур. химии. 1995. № 6. Т. 36. С. 986.
10. Daza E.E., Villaveces J.L. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1994. V. 34. P. 309.
11. Mezey P.F. // Int. J. Quant. Chem. Symp. 1981. V. 15. P. 279.
12. Mezey P.F. // Ibid. 1986. V. 29. P. 85.
13. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comp. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
14. Granovsky A.A. www <http://classic.chem.msu/gran/gamess/index.html>.
15. Елецкий А.В. // УФН. 1997. № 9. С. 945.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193:547.52.82.3:668.819.45:546.15'13'14'15

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ π -СОПРЯЖЕННЫХ
КАТИОНОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ДИИОДГАЛОГЕНИД-АНИОНОВ

© 2003 г. С. С. Симонян, М. С. Черновьянц, М. Е. Клецкий

Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону

Поступила в редакцию 27.05.2002 г.

С помощью *ab initio* методов (RHF, MP2(full), MP4(fc) в базисах HW+(3d), 3-21G+(d), 6-31G++(d, p)) изучены электронное строение и относительная устойчивость солей состава $KtXI_2$, где Kt – ациклическая π -сопряженная или ароматическая система, а X = Cl, Br, I. Показано, что переход от ациклических сопряженных катионов к циклическим ароматическим приводит к изменению типа координации с XI_2^- ($CN \cdots X$ -взаимодействия сменяются взаимодействиями с π -системой) и значительной стабилизации анионов в составе комплексов. Присутствие растворителя, активно атакующего более электроотрицательный атом иодогалогенид-аниона, обращает ряд относительной устойчивости, установленный для газовой фазы: $ClI_2^- > BrI_2^- > I_3^-$.

В последние годы значительно возрос интерес к изучению иодсодержащих лекарственных средств, оказывающих антисептическое действие, и регулирующих работу эндокринной системы [1, 2]. Именно поэтому в ряде работ активно исследуется комплексообразование иода с различными органическими носителями как молекулярного, так и ионного строения – азотистыми и кислородсодержащими основаниями и их солями, органическими сульфидами, селенидами, фосфорорганическими соединениями, а также с непредельными и ароматическими углеводородами [3–5]. Имеются также данные о термодинамике комплексообразования молекул иода с макроциклическими лигандами, аминокислотами и пептидами, амилозой, целлюлозой и их синтетическими аналогами (все эти соединения можно рассматривать в качестве моделей активных центров сложных биологических объектов) [1, 6–8]. Интерес к таким системам обусловлен также уникальными электронными свойствами молекул иода как своеобразного “молекулярного зонда” для исследования деталей структуры и термодинамики молекул. Например, по данным о константах комплексообразования некоторых медицинских препаратов с молекулярным иодом можно оценить их физиологическую активность [9, 10].

Ранее нами была обоснована связь между устойчивостью препаратов состава $KtXI_2$ на основе четвертичных аммониевых катионов и их биологической активностью [11]. В то же время экспериментально показано, что комплексы на основе ароматических гетероциклических катионов [11, 12] характеризуются большей термодинамической устойчивостью. Очевидно, что сравнительное квантово-химическое изучение аддуктов $KtXI_2$ на ос-

нове ациклических и циклических (ароматических) катионов с сопряженными системами связей позволит более четко выявить электронные эффекты во всем комплексе и, таким образом, варьировать свойства препаратов в более широких пределах, а учет эффектов растворителя позволит объяснить склонность препаратов $KtXI_2$ к различным диссоциативным механизмам и прогнозировать форму дальнейшего существования иода в растворах разной полярности.

Анализ современных экспериментальных [13, 14] и теоретических [15–18] исследований показал важность учета сольватационных эффектов для систем XI_2^- и различный характер воздействия растворителей на стабильность гипервалентных анионов к распаду на X^- и I_2 . При этом отмечено, что ряд относительной устойчивости к распаду на X^- и X_2 для симметричных X_3^- -анионов не изменяется по сравнению с газовой фазой при учете эффектов растворителя в рамках электростатической модели Борна, тогда как возможность обращения рядов относительной устойчивости для смешанных полигалогенидов в различных растворителях считается весьма вероятной [19].

МЕТОДИКА КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ
РАСЧЕТОВ

Адекватное описание взаимодействий в галогенсодержащих органических системах предъявляет к уровню неэмпирических расчетов особые требования [5, 16]. Так, в обзоре [20] подчеркивается, что для корректного описания водородной связи с участием атомов галогенов необходимо использовать расширенные базисные наборы, вклю-

чающие поляризационные и диффузные функции для тяжелых атомов. Более того, точные корреляции частотных характеристик систем требуют учета суперпозиционной ошибки базисного набора при оптимизации комплексов, а также учета энергий нулевых колебаний [20]. В ряде экспериментально-теоретических работ данные рентгеноструктурного анализа (РСА) [21, 22] сравниваются с полученными методами Хартри–Фока и функционала плотности, причем отмечена большая точность последних. Одни из наиболее убедительных результатов были получены в работе [4], где при исследовании молекулярных комплексов бензола с иодом авторы предлагают комбинированный базисный набор – с эффективным остоным потенциалом HW для атомов галогена и базисом 6-311G(d, p) для атомов водорода и углерода.

В настоящей работе все расчеты комплексов проведены по программе GAMESS [23] в приближении Хартри–Фока с использованием базисных наборов HW [24], 3-21G+(d) [25], 6-31G(d, p) [26], а также комбинированного набора 6-31G++(d, p) для атомов H, C, N и HW+(3d) для атомов галогенов (Cl, Br, I). В ряде случаев проводился оптимизационный расчет по теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2), а также MP4(fc) расчет для геометрических конфигураций, полученных методом MP2. Учет поправок MP4(fc) качественно результатов не изменил. Полная оптимизация структур, отвечающих энергетическим минимумам ($\lambda = 0$, где λ равна числу отрицательных собственных значений матрицы Гессе) и седловым точкам ($\lambda = 1$) на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), проводилась до величины градиента 10^{-6} Хартри Бор⁻¹. Расчеты сольватационных эффектов выполнены в рамках континуальной модели РСМ (Polarizable Continuum Model) с учетом всех вкладов в энергию сольватации [27], но без оптимизации структур, полученных из соответствующих газофазных расчетов.

Энергии ΔE_1 (ΔE_{1m}), ΔE_2 (ΔE_{2m}) рассчитывались как разности полных энергий комплексов и их составляющих по формулам:

$$\Delta E_1 = E(\text{KtXI}_2) - E(\text{Kt}^+) - E(\text{XI}_2^-),$$

$$\Delta E_2 = E(\text{KtXI}_2) - E(\text{KtX}) - E(\text{I}_2).$$

Энергии всех ионов и молекул, используемые для оценки энергий комплексообразования ΔE_1 и ΔE_2 , находились для полностью оптимизированных геометрических конфигураций. Для расчета взаи-

модействий внутри комплексов ΔE_{1m} , ΔE_{2m} по схеме Морокумы и сотр. [28] энергии фрагментов Kt^+ , XI_2^- , KtX и I_2 рассчитывались для геометрических параметров, соответствующих параметрам комплекса KtXI_2 . Изменение заряда в анионе в результате комплексообразования $\Delta q(\Gamma_3)$ оценивалось по схеме Малликена [29].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мы исследовали интергалогенные системы состава KtXI_2 , содержащие как различные катионы, так и анионы смешанного типа. Для этого на первом этапе был проведен анализ энергетических и геометрических характеристик полиметиновых комплексов с применением различных базисных наборов. В табл. 1 приведены данные, полученные при помощи базисных наборов HW, 3-21G(d, p), 6-31G(d, p) для модельных хлоридов $\text{H}_2\text{N}(\text{CH})_3\text{NH}_2\text{Cl}$ (1), $\text{H}_2\text{N}(\text{CH})_5\text{NH}_2\text{Cl}$ (2) и трихлоридов $\text{H}_2\text{N}(\text{CH})_3\text{NH}_2\text{Cl}_3$ (1a), $\text{H}_2\text{N}(\text{CH})_5\text{NH}_2\text{Cl}_3$ (2a) с конфигурациями симметрии C_{2v} (ядерные остовы катиона и аниона расположены в одной плоскости).

Рассчитанные энергии связей ΔE_{1m} , ΔE_{2m} в соединениях (1) и (2), (1a) и (2a) показывают, что даже уровни HW-расчетов достаточно для сопоставления взаимодействий в рядах полигалогенидов с одинаковыми анионами (табл. 1). Подобные сравнительные исследования проведены в ранних расчетах аналогичных систем, содержащих одинаковую анионную составляющую [11, 30], причем было отмечено достаточно хорошее согласование HW- и 3-21G-расчетов с УФ- и ПМР-экспериментальными данными. Поэтому для расчетов интергалогенидов с одинаковыми катионными составляющими в нашей работе использованы базисы HW и 3-21G с добавлением поляризационных и диффузных функций для тяжелых атомов.

Комплексы состава KtX

С учетом того, что характер фрагментации систем KtXI_2 существенно зависит от природы фрагментов Kt^+ и X^- , представляется необходимым сравнительное изучение их связей в различных конкурентных аддуктах – потенциальных участниках распада KtXI_2 (а, б) (ломаной линией всюду схематически показаны сопряженные системы связей):

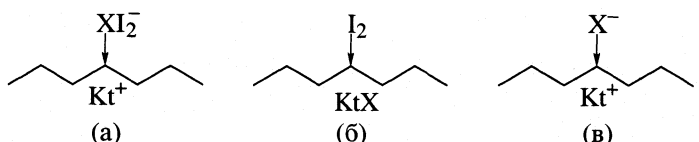


Таблица 1. Результаты расчетов геометрических параметров (r , Å) и энергий (E_i , ккал/моль) комплексов $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH})_n\text{NH}_2]^+\text{Cl}_m^-$ ($n = 3, 5$; $m = 1, 3$) (симметрия C_{2v}) с использованием различных базисных наборов

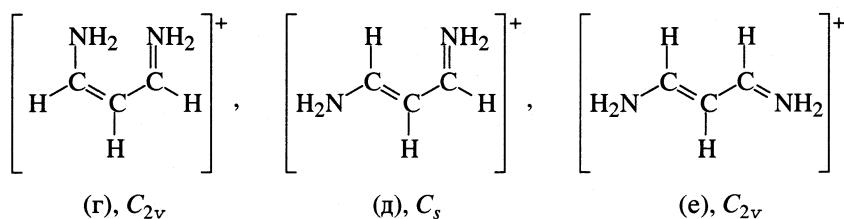
Базис	n	m	$r(\text{Cl}-\text{Cl})$, Å	$-\Delta q_m (\text{X}^-)$	$-\Delta E_1$	$-\Delta E_{1m}$	$-\Delta E_2$	$-\Delta E_{2m}$	$-\Delta E_{2m}(\text{alt})$
HW	3	1	—	0.2004	99.41	100.16	—	—	—
	3	3	2.431	0.0929	80.21	82.03	11.99	31.88	31.88
	5	1	—	0.1770	92.20	94.78	—	—	—
	5	3	2.425	0.0472	75.81	76.58	14.82	33.22	33.22
3-21G(d, p)	3	1	—	0.1350	97.65	98.36	—	—	—
	3	3	2.351	0.0577	81.67	83.06	3.96	31.01	31.01
	5	1	—	0.1179	90.59	93.17	—	—	—
	5	3	2.348	0.0654	90.57	77.44	6.28	32.02	32.02
6-31G(d, p)	3	1	—	0.1453	93.70	94.32	—	—	—
	3	3	2.335	0.0702	78.33	79.46	1.58	25.55	25.55
	5	1	—	0.1271	86.93	89.00	—	—	—
	5	3	2.332	0.0747	73.55	74.09	0.45	26.44	26.44

Примечание. Энергия $\Delta E_{2m}(\text{alt})$ здесь и далее рассчитана для альтернативного разрыва связи в тригалогениде.

Простейшими структурными моделями для изучения природы указанного выше связывания галогена с сопряженным акцептором являются бинарные соли состава KtX (в) (к которым относятся также известные катионные стрептополиметин-цианиновые и гемицианиновые красители [31]). Именно к такому простейшему

структурному типу (в) принадлежат рассмотренные нами аддукты $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH})_n-\text{NH}_2]^+\text{X}^-$, где $n = 3, 5, 7$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

При помощи RHF-расчетов в базисах 3-21G и 6-31G(d, p) мы исследовали относительную устойчивость возможных конформеров катиона $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH})_3-\text{NH}_2]^+$:



Термодинамически самым устойчивым оказался катион (е) (минимум на поверхности потенциальной энергии), тогда как (г) и (д) менее стабильны соответственно на 9.61 (11.25) и 4.42

(5.45) ккал/моль (числа в скобках получены в 6-31G(d, p)-расчетах, см. также табл. 2). Аналогичные расчеты структур катионов Kt^+ при $n = 5, 7$ приводят к следующим конфигурациям:

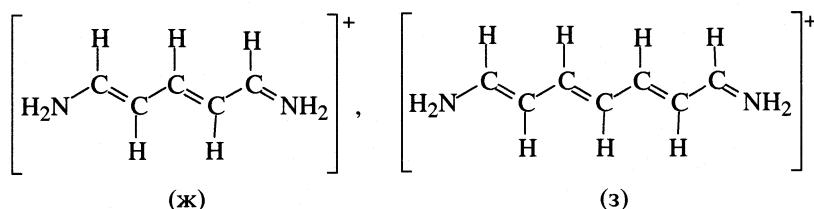


Таблица 2. Полные энергии ($-E$, а.е.) конформеров γ -е катиона $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH})_3-\text{NH}_2]^+$, рассчитанные в базисах 3-21G и 6-31G(d, p)

Базис	γ	δ	ϵ
3-21G	225.08551	225.09377	225.10081
6-31G(d, p)	226.36859	226.37784	226.38653

Последующее изучение структур электронных-тральных комплексов KtX было проведено именно для самых стабильных (ϵ, δ, γ) форм катионно-го фрагмента Kt^+ .

Результаты расчетов газофазных аддуктов $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH})_n-\text{NH}_2]^+\text{X}^-$ в обоих базисах (3-21G(d, p) и HW), представленные в табл. 3 и на рис. 1, показывают, что наиболее термодинамически устойчивыми для $n = 3$ и $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ являются комплексы симметрии C_{2v} (1а), стабилизированные двумя эквивалентными водородными связями $\text{CH}\cdots\text{X}$. Анализ энергий взаимодействия катиона $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH})_3-\text{NH}_2]^+$ с галогенид-анионами по схеме [28] (см. табл. 4) показал, что, как и ожидалось, основной вклад в стабилизацию аддуктов типа (1а) вносит электростатическое взаимодействие указанных компонентов.

Иным способом координации анионов X^- в комплексе также отвечают стационарные точки на ППЭ, энергетически, однако, менее выгодные (рис. 1, б-г). Монокоординированная структура (1г), по данным расчетов, отвечает переходному состоянию, а форма вектора колебания с мнимой частотой – смещению аниона галогена в очередную бикоординированную форму (1в, табл. 5).

Данные табл. 3 свидетельствуют о стереохимической нежесткости ионных пар $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH})_3-\text{NH}_2]^+\text{X}^-$. Так, энергетический барьер перегруппировки (в) \rightleftharpoons (г), по данным расчетов в базисе HW , составляет 3.87 ккал/моль ($\text{X} = \text{I}$), и 5.83 и 8.09 ккал/моль для $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ соответственно. Помимо этого, частота ν_{im} по мере увеличения радиуса атома галогена уменьшается (табл. 5). Отметим также, что энергетические барьеры всех элементарных стадий для $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ существенно выше, чем для $\text{X} = \text{I}$, и меняются в ряду $\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$ симбатно энергиям взаимодействия ΔE_{1m} самого аддукта KtX (табл. 6).

На рис. 1, д, е приведены также данные расчетов комплексов $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH})_n-\text{NH}_2]\text{X}$ для $n = 5, 7$. Как следует из табл. 6, при возрастании n энергии стабилизации комплексов убывают, и как следствие их стереохимическая нежесткость возрастает.

Таблица 3. Полные энергии соединений а-г (рис. 1) ($-E$, а.е.) систем $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH})_3-\text{NH}_2]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) по результатам расчетов в базисах HW и 3-21G(d, p).

Базис	X	а	б	в	г
HW	Cl	240.00962	240.00585	240.00509	239.99219
3-21G(d, p)		682.76775	682.76431	682.76284	682.75014
HW	Br	238.23732	238.23372	238.23213	238.22283
3-21G(d, p)		2785.62876	2785.62433	2785.62350	2785.61033
HW	I	236.46753	236.46420	236.46187	236.45571
3-21G(d, p)		7113.27767	7113.27438	7113.27181	7113.26430

Таблица 4. Энергии стабилизации ΔE_1 и разложение энергий связывания ΔE_{1m} в системах $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH})_3-\text{NH}_2]^+\text{X}^-$ по схеме [28] (базисы HW , 3-21G(d, p)), ккал/моль

X	$-E_{ES}$	E_{EX}	$-E_{PL}$	$E_{CT}^{(a)}$	$E_{CT}^{(b)}$	$-E_{MIX}$	$-\Delta E_{1m}$	$-\Delta E_1$
Базис HW								
Cl	100.12	18.51 (19.79)	6.04	7.38 (6.60)	0.66 (0.58)	4.45 (1.67)	100.14 (95.22)	99.39
Br	93.62	19.96 (17.81)	4.60	6.09 (5.42)	0.40 (0.35)	3.91 (2.16)	91.67 (88.35)	91.11
I	86.91	15.45 (15.96)	3.50	4.81 (4.50)	0.26 (0.20)	3.20 (2.28)	83.24 (81.44)	82.83
Базис 3-21G (d, p)								
Cl	101.63	19.95 (20.88)	7.42	6.20 (5.56)	1.06 (1.03)	1.94 (0.33)	98.31 (95.10)	97.64
Br	99.09	20.81 (22.57)	8.19	9.96 (8.04)	0.96 (0.93)	4.41 (0.28)	93.39 (93.39)	101.03
I	89.27	17.48 (18.15)	7.70	6.43 (5.34)	0.64 (0.60)	0.99 (0.78)	87.55 (83.99)	87.03

Примечание. В скобках приведены значения с учетом суперпозиционной ошибки. Для $\text{X} = \text{Cl}$ и Br в базисе 6-31G ++(d, p) значение $\Delta E_1 = -90.69$ и -81.14 ккал/моль, для $\text{X} = \text{I}$ в базисе $\text{HW} + (3d)$ получено $\Delta E_1 = -79.72$ ккал/моль.

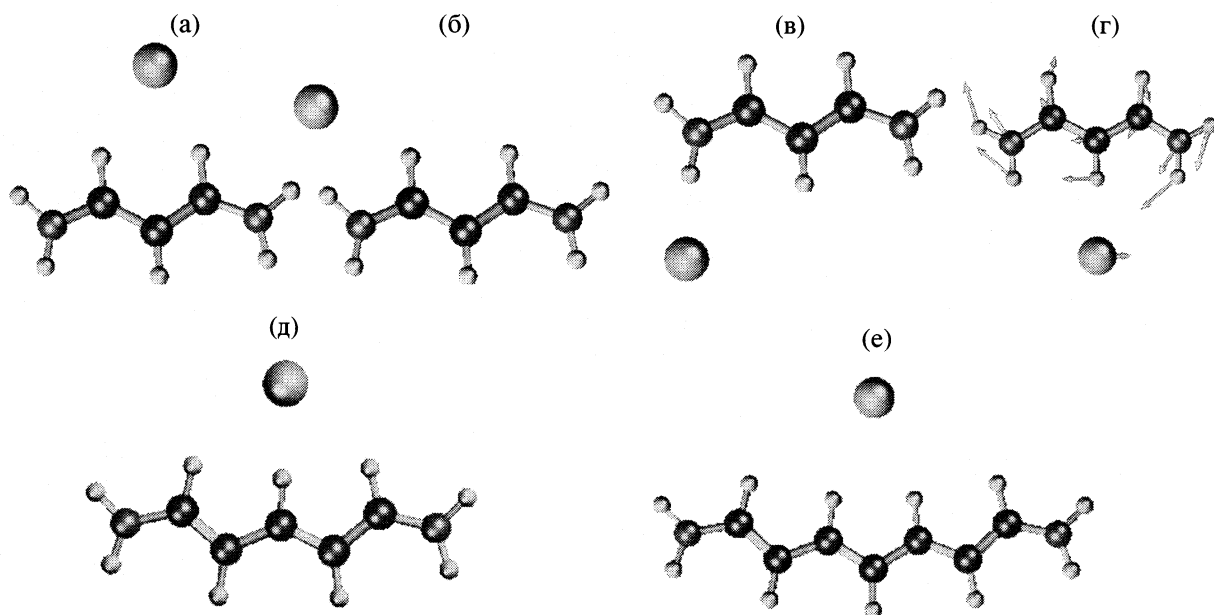


Рис. 1. Расположение атомов в соединениях $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH})_3-\text{NH}_2]^+\text{X}^-$ (а-г), $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH})_5-\text{NH}_2]^+\text{X}^-$ (д), $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH})_7-\text{NH}_2]^+\text{X}^-$ (е). Расчеты в базисах NW и 3-21G(d, p); $\lambda = 0$ (а-в, д, е) и 1(г).

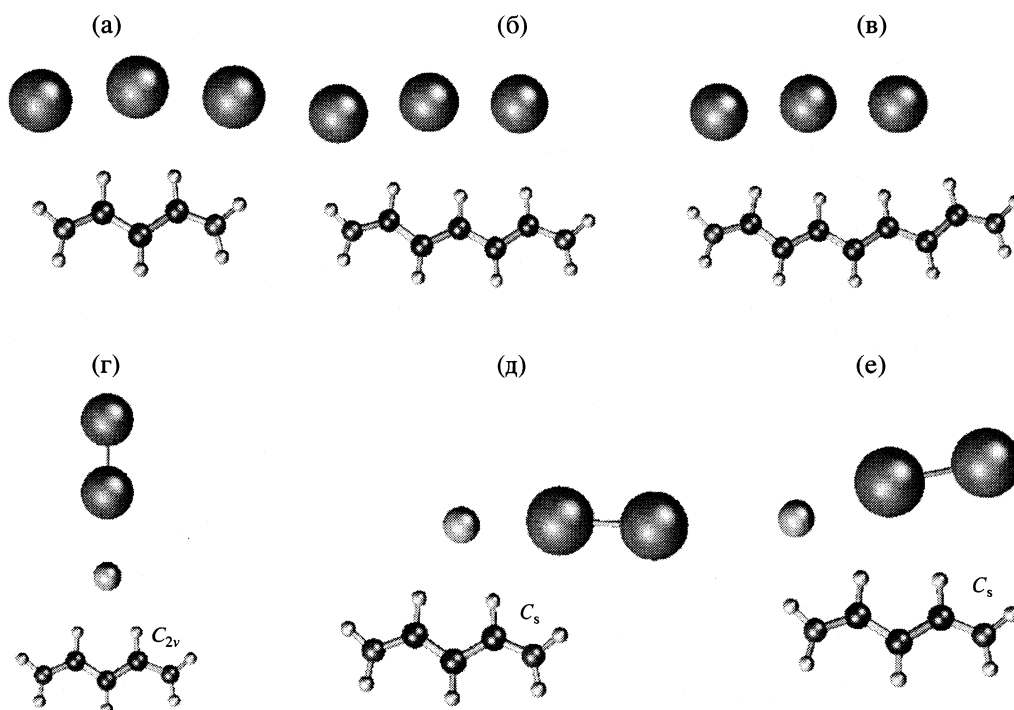


Рис. 2. Расположение атомов в комплексах $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH})_n-\text{NH}_2]^+\text{I}_3^-$ для $n = 3$ (а), 5 (б), 7 (в) и $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH})_3-\text{NH}_2]^+\text{XI}_2^-$ (г) для $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; д, е – иные конфигурации для $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

И в этих случаях энергетически наиболее выгодны комплексы с максимальным числом $\text{CH}\cdots\text{X}$ -связей. Отметим также, что при возрастании n энергии различных конформаций сравнивать весьма затруднительно, так как барьеры элементарных стадий становятся соизмеримыми с ошибкой расчетного метода (проблема точности затрагивает-

ся также в работе [4] при оценке взаимодействий молекулярного иода с бензолом).

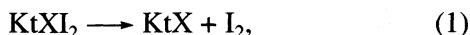
Комплексы состава KtXI_2

Влияние катионной составляющей на анион. В практическом плане наиболее важны, безуслов-

Таблица 5. Величины мнимых колебательных частот (ν_{im} , см^{-1}) в переходных состояниях систем $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH})_3-\text{NH}_2]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) по результатам NW - и $3\text{-}21\text{G}(d, p)$ -расчетов

Базис	Cl	Br	I
NW	102.84	80.96	65.62
3-21G (<i>d, p</i>)	103.15	101.23	74.05

но, трехкомпонентные комплексы KtXI_2 , склонные к распаду по двум механизмам:



Результаты расчетов для наиболее стабильных конфигураций комплексов состава $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH})_n-\text{NH}_2]\text{XI}_2$ ($n = 3, 5, 7; \text{X} = \text{I}$) представлены на рис. 2а–в. В то же время такие комплексы являются структурно более нежесткими для вращения фрагмента XI_2^- как целого относительно сопряженной части, чем соответствующие моногалогениды $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH})_n-\text{NH}_2]\text{X}$. Об этом также свидетельствует уменьшение ΔE_{1m} при переходе к тригалогенид-аниону (см. табл. 6).

Как и в случае аддуктов KtX , за стабилизацию всех систем KtXI_2 в газе или неполярной среде относительно распада (2) отвечает преимущественно

электростатическое взаимодействие. Ковалентное взаимодействие, ответственное за распад по связи $\text{X}\cdots\text{I}$ (1), существенно слабее. Тем не менее, в ряду $n = 3, 5, 7$ происходит монотонное увеличение параметра ΔE_{2m} при уменьшении составляющей ΔE_{1m} , а также уменьшение переноса заряда с аниона на катион (табл. 6). Итак, в ряду комплексов $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH})_n-\text{NH}_2]\text{XI}_2$ при увеличении n (анионная составляющая неизменна) вероятность распада по схеме (1) уменьшается, а по схеме (2) – возрастает, что отвечает более прочному связыванию молекулы иода в комплексе.

Одна из целей проведенных расчетов – сравнение устойчивости комплексов KtXI_2 при переходе от линейных сопряженных систем к циклическим ароматическим. С одной стороны, ароматические соединения обладают высоким потенциалом биологического действия [32], а с другой, – теоретическое изучение подобных комплексов актуально в связи с так называемой проблемой индуцированной ароматичности [33].

Мы провели сравнительные расчеты структур KtXI_2 , где $\text{Kt}^+ = \text{N}-\text{CH}_3\text{Py}^+, \text{C}_7\text{H}_7^+, [\text{H}_2\text{N}-(\text{CH})_3-\text{NH}_2]^+$, а $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ в комбинированном базисе $6\text{-}31\text{G}++(d, p)$ для атомов $\text{H}, \text{C}, \text{N}$ и $\text{NW}+(3d)$ для атомов галогенов. Результаты таких расчетов приведены в табл. 7. В связи с тем, что ППЭ для анионов XI_2^- уплощена [15, 16, 19], совершенно очевидно, что малые изменения в энергиях взаи-

Таблица 6. Энергии стабилизации ($\Delta E_1, \Delta E_2$), связывания ($\Delta E_{1m}, \Delta E_{2m}$), ккал/моль, и перенос заряда по Малликену для соединений $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH})_n\text{NH}_2]^+\text{XI}_m^-$ ($n = 3, 5, 7; m = 0, 2$)

X	<i>n</i>	<i>m</i>	$-\Delta q_m(\text{X}^-)$	$-\Delta E_1$	$-\Delta E_{1m}$	$-\Delta E_2$	$-\Delta E_{2m}$	$-\Delta E_{2m}(\text{alt})$
Базис NW								
Cl	3	2	0.1122	72.79	76.68	13.55	15.94	–
Br	3	2	0.1038	69.65	72.48	12.68	15.37	–
I	3	2	0.0776	68.65	70.60	14.43	27.67	27.67
I	5	0	0.1353	77.50	78.88	–	–	–
I	5	2	0.0746	65.51	66.52	16.69	28.43	29.24
I	7	0	0.1367	72.73	76.49	–	–	–
I	7	2	0.0665	62.50	63.57	18.45	28.24	30.12
Базис 3-21G (<i>d, p</i>)								
Cl	3	2	0.0922	79.19	83.33	13.62	15.19	18.95
Br	3	2	0.1164	78.13	82.39	18.07	21.52	33.01
I	3	2	0.0853	76.12	77.88	15.44	31.12	31.12
I	5	0	0.1146	81.64	83.40	–	–	–
I	5	2	0.0836	72.04	73.04	16.82	30.12	33.20
I	7	0	0.1080	76.68	81.08	–	–	–
I	7	2	0.0754	68.34	69.84	17.95	30.87	32.19

Примечание. В случае с ClI_2^- и BrI_2^- энергии $\Delta E_{2m}(\text{alt})$ рассчитаны для структур (е) на рис.2.

Таблица 7. Энергии связывания ΔE_{1m} и ΔE_{2m} (базис 6-31G++(d, p) для H, C, N и HW+(3d) для Cl, Br, I) и энергии переноса заряда E_{CT} (базис HW) для структур KtAn (ккал/моль)

An	$-\Delta E_{1m}$	$-\Delta E_{2m}$	E_{CT}
$C_{2v}, Kt = [H_2N(CH)_3NH_2]^+$			
ClI_2^-	75.33	8.52	5.47
BrI_2^-	74.72	6.87	4.68
I_3^-	71.12	5.31	4.04
$C_s, Kt = [H_2N(CH)_3NH_2]^+$			
ClI_2^-	78.68 (78.74)	12.53 (15.09)	4.65
BrI_2^-	75.71 (75.67)	11.53 (15.36)	3.97
I_3^-	72.52	25.19	6.00
$C_1, Kt = N-CH_3Py^+$			
ClI_2^-	73.46	15.87	3.47
BrI_2^-	71.20	14.96	2.80
I_3^-	68.57	17.44	2.09
$C_1, Kt = C_7H_7^+$			
ClI_2^-	68.94	19.82	2.73
BrI_2^-	67.46	19.45	2.27
I_3^-	65.94	24.22	1.98

Примечание. В связи с плохой сходимостью итерационного процесса для расширенных базисных наборов при использовании схемы Китауры–Морокумы энергия переноса заряда с аниона (E_{CT}) на катион рассчитана в HW-базисе для геометрий, полученных из оптимизационного расчета в базисе 6-31G++(d, p) для H, C, N и HW+(3d) для Cl, Br, I. В скобках приведены значения для структур (e) на рис. 2. Указана симметрия комплекса.

модействия ΔE_{1m} могут приводить к значительным изменениям энергий ΔE_{2m} (в работе [19] при анализе данных РСА для различных полигалогенидных структур выдвинуто аналогичное предположение). Для проверки этого утверждения мы провели расчеты практически изоэнергетических структур, изображенных на рис. 2, д, е. Из данных табл. 7 следует, что флуктуации в ΔE_{1m} , лежащие в пределах 0.1 ккал/моль, вызывают изменения ~ 3 ккал/моль в энергии связывания молекулы иода (ΔE_{2m}). Следует отметить, что эти изменения в энергиях взаимодействия весьма значительны для рассматриваемых гипервалентных систем и мало-значительны для классических ковалентных.

При переходе к ароматическим катионам принципиально изменяется тип координации аниона: С–Н...Х-взаимодействия, характерные для ациклических систем, сменяются взаимодействием с π -системой ароматического кольца (см. рис. 3). Сходный тип координации наблюдается в кристаллах триоидных комплексов на основе циклических сопряженных катионов, исследованных недавно методом РСА [12, 34]. Более того, есть полная аналогия между координацией молекулы иода над бензолом [4] и взаимодействием триоид-аниона с катионом тропиля. Так, наиболее стабильная конфигурация комплекса с параллельным расположением аниона и плоскости кольца, причем различия в разных конформациях такого типа лежат, как и в случае комплекса иод–бензол, в пределах 0.5 ккал/моль.

Перенос заряда с аниона на катион падает, и как следствие специфичность взаимодействия уменьшается (переход к контактной ионной паре с чисто электростатическим взаимодействием). В результате происходит стабилизация аниона в комплексе, и снижается возможность высвобождения молекулы иода (см. табл. 7). В свою очередь, сравнение классического ароматического катиона тропиля с N-мелилпиридиниевым катионом показывает, что любое возмущение распределения электронной плотности в кольце стремится изменить и тип координации аниона относительно катиона, что особенно проявляется в стремлении асимметричных анионных структур к σ -связыванию (в асимметричных электронно-избыточных структурах XI_2^- π -орбитали полностью заполнены и не играют существенной роли в поведении таких анионов [19]).

Влияние природы аниона на возможность высвобождения молекулы иода. В результате проведенных расчетов установлено синхронное убывание как энергий ΔE_{1m} и ΔE_{2m} в ряду $[H_2N-(CH)_3-NH_2]ClI_2^-$ – $[H_2N-(CH)_3-NH_2]BrI_2^-$ – $[H_2N-(CH)_3-NH_2]I_3^-$ (симметрии C_{2v}) (рис. 2, г, табл. 7), так и энергий ΔE_{2m} в ряду изолированных анионов ClI_2^- – BrI_2^- – I_3^- (табл. 8). Полученные результаты находятся в полном соответствии с расчетами [15, 16, 35]. В то же время необходимо отметить, что сравнение ΔE_{2m} в ряду этих солей для наиболее энергетически выгодных конфигураций симметрии C_s со смешанными анионами (рис. 2, д, е) приводят к обратным результатам (см. табл. 7). При переходе к ароматическим катионам в целом возрастают энергии связывания ΔE_{2m} смешанных интергалогенидов, тогда как устойчивость анионов I_3^- в составе солей практически неизменна (табл. 7). Это указывает на то, что смешанные полигалогенид-анионы подвержены более сильному влиянию со стороны формально катионной составля-

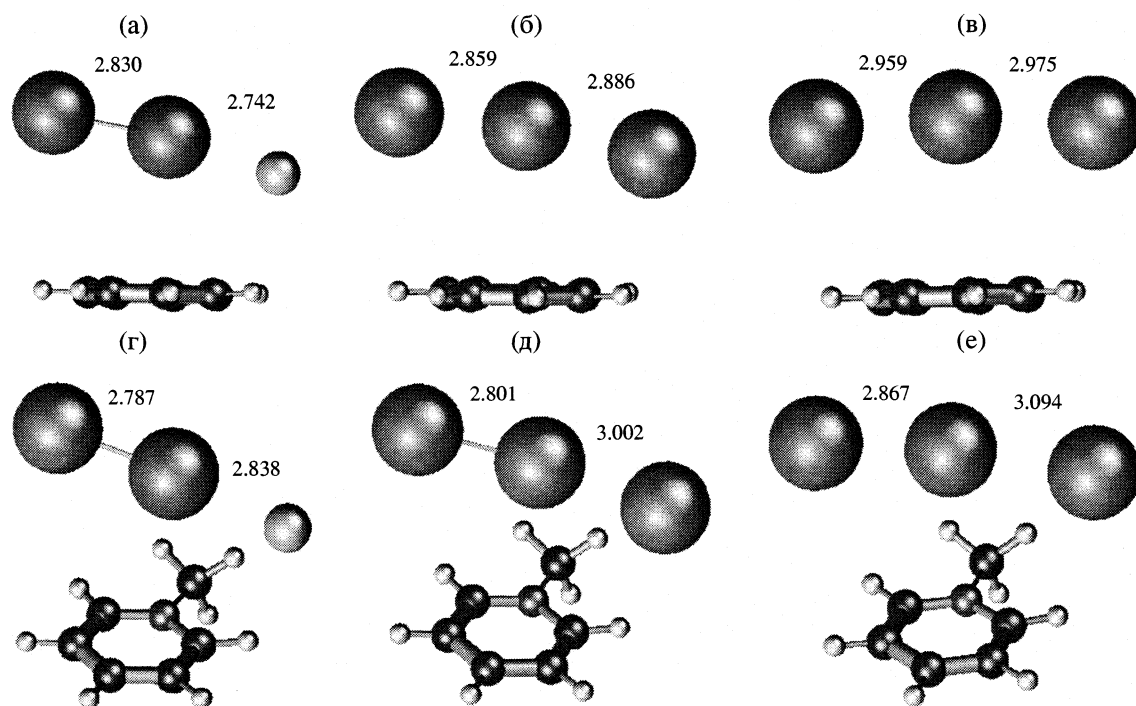


Рис. 3. Расположение атомов в соединениях $[C_7H_7]^+XI_2^-$ для $X = Cl$ (а), Br (б), I (в) и $[N-CH_2Py]^+XI_2^-$ для $X = Cl$ (г), Br (д), I (е). Расчеты в базисе 6-31G++(d, p) для H, C, N и HW+(3d) для Cl, Br, I. Длины связей в анионах в Å.

ющей [11]. Таким образом, дестабилизация асимметричных анионов по сравнению с симметричными происходит вследствие различного типа координации последних относительно катионной составляющей (см. сравнение структур C_{2v} и C_1 на рис. 2).

Итак, в соответствии с полученными результатами, представляется абсолютно несостоя-

тельным традиционный подход к системам рассматриваемого типа с явным преобладанием для газовой фазы и неполярной среды электростатического взаимодействия ΔE_{1m} , который предполагает полное пренебрежение природой катиона Kt^+ и изучение только анионной составляющей XI_2^- .

Таблица 8. Энергии стабилизации (ΔE_2) и связывания (ΔE_{2m}) аниона XI_2^- относительно изолированного аниона X^- и молекулы иода I_2 , ккал/моль

Базис	ClI_2^-		BrI_2^-		I_3^-	
	$-\Delta E_2$	$-\Delta E_{2m}$	$-\Delta E_2$	$-\Delta E_{2m}$	$-\Delta E_2$	$-\Delta E_{2m}$
HW	40.22	47.08	34.15	40.38	28.67	34.68
HW+(2d)	28.90	37.07	25.09	32.58	21.35	29.22
HW+(2d)/MP2	39.11	44.41	35.93	41.17	33.63	39.45
HW+(2d)/MP4(fc)	35.84	39.88	32.34	36.34	29.87	34.36
HW+(3d)	27.14	34.63	22.68	30.44	19.21	28.19
HW+(3d)/MP2	35.86	41.00	32.78	38.82	30.89	37.96
HW+(3d)/MP4(fc)	32.40	36.36	29.04	33.78	26.86	32.49
3-21G	35.80	40.95	41.04	47.99	29.51	34.91
3-21G+(3d)	29.20	37.27	27.91	36.55	20.51	29.04
3-21G+(3d)/MP2	37.66	42.96	37.43	43.41	31.93	38.70
3-21G+(3d)/MP4(fc)	34.30	38.53	33.95	38.77	28.06	33.58

Таблица 9. Энергетические характеристики солей состава $H_2N(CH_2)_3NH_2An$ в водной среде (PCM [27]) и газовой фазе (базис 3-21G+(d)), ккал/моль

Метод	An	$-\Delta q_m$	$-\Delta E_1$	$-\Delta E_{1m}$	$-\Delta E_2$	$-\Delta E_{2m}$	$-\Delta E_{2m}(\text{alt})$	$-\Delta E_{\text{solv}}$	An	$-\Delta q_m$	$-\Delta E_1$	$-\Delta E_{1m}$	$-\Delta E_{\text{solv}}$
RHF	ClI_2^-	0.1667	77.94	81.90	11.87	12.93	–	–	Cl^-	0.1651	91.94	92.58	–
PCM		0.0730	0.45	–2.15	3.21	2.47	–	7.23		0.0575	–2.08	–1.71	21.54
RHF	BrI_2^-	0.1827	77.14	81.04	13.50	15.20	–	–	Br^-	0.2004	92.13	92.83	–
PCM		0.0933	0.22	0.45	6.80	6.68	–	4.65		0.0967	0.77	1.07	16.97
RHF	I_3^-	0.2169	74.43	75.70	12.32	27.18	27.18	–	I^-	0.1838	82.36	82.78	–
PCM		0.1099	–4.47	–3.53	3.04	10.42	10.42	0.13		0.0756	4.27	–3.85	15.02

Как показали расчеты, для анионов XI_2^- ряд относительной устойчивости к распаду в целом повторяет последовательность, установленную для электронейтральных солей $[H_2N-(CH_2)_3-NH_2]XI_2$ симметрии C_{2v} (табл. 7, 8). В то же время и для рассмотренных выше трехкомпонентных систем $KtXI_2$ и для анионов XI_2^- такие результаты находятся в полном противоречии с экспериментальными данными, свидетельствующими о высокой концентрации свободного иода в растворах хлорсодержащих солей и о низкой концентрации его в трийодидных системах [12].

Для решения этой проблемы нами были проведены расчеты относительной стабильности комплексов $[H_2N-(CH_2)_3-NH_2]XI_2$ и $[H_2N-(CH_2)_3-NH_2]X$ с учетом сольватационных эффектов в рамках модели PCM [27]. В качестве растворителя была выбрана водная среда. Результаты расчетов, приведенные в табл. 9, находятся в соответствии с данными аналогичных исследований изолированных анионов [15, 16].

Как следует из табл. 9, модель PCM [27] подтверждает склонность к распаду аддуктов KtX и $KtXI_2$ по схеме (2). Все жидкофазные расчеты для распада по схеме (1) соответствуют тенденциям, установленным для газовой фазы (см. сравнение в табл. 9). Видно также, что энергии гидратации всех комплексов уменьшаются при переходе к более тяжелым атомам X в составе как KtX , так и $KtXI_2$, причем к гидратации более склонны моногалогениды, чем соответствующие им комплексы $KtXI_2$. Более того, энергии связывания молекул

Таблица 10. Энергии стабилизации ($-\Delta E_{\text{solv}}$, ккал/моль) кластеров $X^- \cdot nCHCl_3$, рассчитанные в базисе HW

X	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 6
Cl	23.61	42.14	56.44	66.42	81.41
Br	18.73	34.13	46.35	55.77	69.92
I	14.23	26.44	36.62	44.72	57.52

иода в асимметричных анионах в случае полярной (водной) среды становятся сопоставимыми с энергиями сольватации самих комплексов. Это и объясняет факт полного диспропорционирования асимметричных анионов в полярных средах [36].

Нами были также проведены расчеты относительной стабильности комплексов $KtXI_2$ в малополярном хлороформе с учетом структуры сольватов в явном виде. Для этого мы изучили энергетику образования кластеров состава $X^- \cdot nCHCl_3$ (X = Cl, Br, I). Энергия стабилизации сольватов оценивалась по схеме: $\Delta E_{\text{solv}} = E(X^- \cdot nCHCl_3) - E(X^-) - nE(CHCl_3)$. Как и в случае полярной водной среды, наибольшие выигрыши в энергии наблюдаются для более легких анионов (табл. 10), что отвечает большей конкуренции растворителя за Cl^- и Br^- в процессе их комплексообразования с иодом.

Далее мы исследовали влияние растворителя на комплексный анион XI_2^- , учитывая четыре молекулы хлороформа в явном виде. Оказалось, что для всех анионов существуют две основные конкурирующие возможности координации молекул растворителя: координация “2,2”, когда четыре молекулы $CHCl_3$ располагаются попарно у терминальных атомов X и I, и “4,0”, когда все четыре молекулы $CHCl_3$ координированы вокруг одного центра X (см. рис. 4). Следует отметить, что учет иного числа молекул хлороформа по этой схеме качественно не изменяет тенденцию.

Расчеты энергий стабилизации анионов с учетом эффектов сольватации ΔE_2^{solv} мы провели по схеме:

$$\Delta E_2^{\text{solv}} = E[XI_2^- \cdot 4CHCl_3] - (E[X^- \cdot 4CHCl_3] + E[I_2]),$$

а также энергий взаимодействия $\Delta E_{2m}^{\text{solv}}$ по схемам, соответствующим распаду по связи X–I (см. табл. 11). По данным расчетов, для анионов ClI_2^- , BrI_2^- и I_3^- рассчитанная таким образом величина

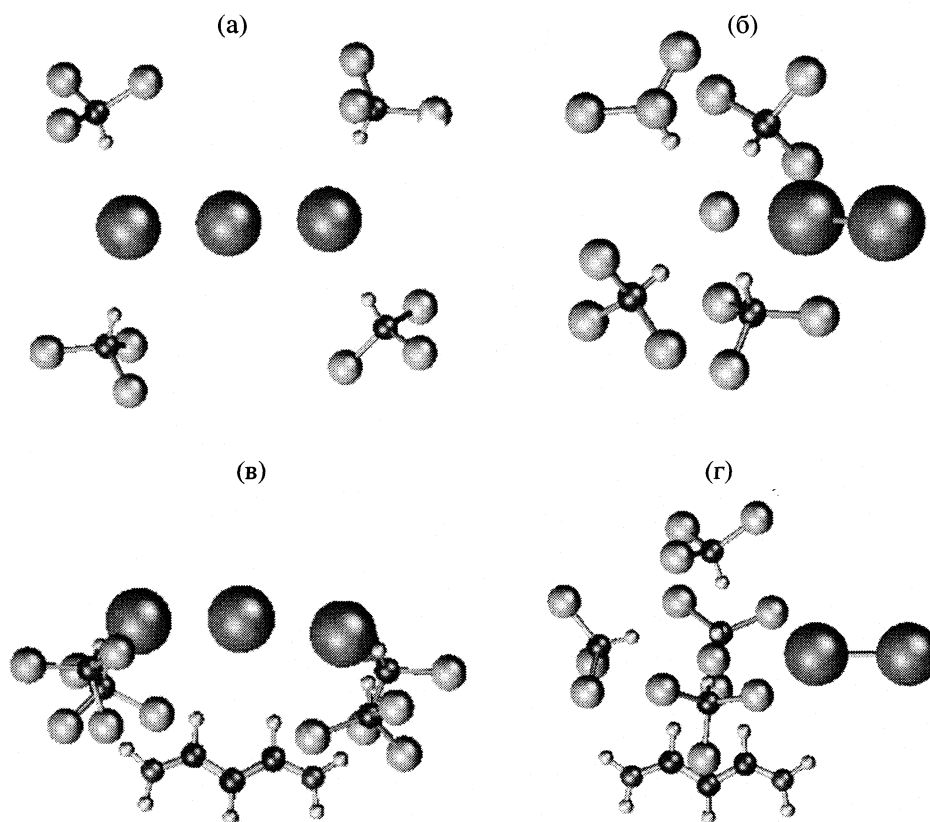


Рис. 4. Координация четырех молекул хлороформа относительно симметричного аниона I_3^- (а) и асимметричных анионов ClI_2^- и BrI_2^- (б); $[H_2N-(CH)_3-NH_2]^+I_3^-$ (в), $[H_2N-(CH)_3-NH_2]^+XI_2^-$ (г) для (X = Cl, Br). Расчеты в базе HW.

ΔE_{2m}^{solv} равна -11.33 , -17.06 и -35.00 ккал/моль соответственно (расчеты в базе $3-21G(d, p)$). Для симметричного триодид-аниона расчеты проведены для единственного сольвата “2,2”-типа, отвечающего симметричной координации молекул $CHCl_3$ относительно симметричного триодид-аниона. Как показали расчеты, в случае симметричного аниона I_3^- вероятность реализации структуры “2,2” выше. Так, из данных табл. 12 следует, что в

ряду $ClI_2^- - BrI_2^- - I_3^-$ выигрыш для конфигурации “2,2” уменьшается на 4.17, 2.92, 0.73 ккал/моль соответственно. Координация любого противоиона Kt^+ со стороны центра X аниона XI_2^- еще в большей степени поляризует связь X-I и, таким образом, способствует распаду смешанных галогенидов с высвобождением в растворе более легкого галогенид-аниона (рис. 4, в, г).

Таблица 11. Энергии стабилизации ΔE_2^{solv} и связывания ΔE_{2m}^{solv} (ккал/моль) анионных составляющих сольватов $XI_2^- \cdot 4CHCl_3XI_2^-$ (X = Cl, Br, I)

Базис	X = Cl		X = Br		X = I	
	$-\Delta E_2^{solv}$	$-\Delta E_{2m}^{solv}$	$-\Delta E_2^{solv}$	$-\Delta E_{2m}^{solv}$	$-\Delta E_2^{solv}$	$-\Delta E_{2m}^{solv}$
HW (4.0)	9.34	11.68	9.45	11.63	9.55	11.87
HW (2.2)	5.16	37.05	6.53	38.52	8.83	35.02
3-21G (d, p) (4.0)	10.15	11.33	15.63	17.06	9.63	10.84
3-21G (d, p) (2.2)	3.69	30.16	7.93	43.69	7.66	35.00

Примечание. В скобках указан тип координации.

Таблица 12. Полные энергии ($-E$, а.е.) сольватов $XI_2 \cdot 4CHCl_3$, для $X = Cl, Br, I$ по результатам неэмпирических расчетов

Базис	Cl (4.0)	Cl (2.2)	Br (4.0)	Br (2.2)	I (4.0)	I (2.2)
HW	366.34968	366.34301	364.57376	364.56911	362.79974	362.79859
3-21G (d, p)	19875.05397	19875.04369	21977.92846	21977.91619	26305.55783	26305.55469

Примечание. В скобках указаны типы координации.

Таким образом, учет молекул растворителя кардинальным образом влияет на относительную стабильность в ряду $ClI_2^- - BrI_2^- - I_3^-$, меняя ее на противоположную по сравнению с установленной для газовой фазы: в растворах термодинамически наиболее стабилен I_3^- , а наименее – ClI_2^- , что полностью соответствует экспериментальным данным [34, 36].

Следует отметить, что наиболее продуктивно сравнение асимметричных тригалогенидных анионов с симметричными. Оно позволяет выявить различный тип координации этих структур катионом или растворителем (см. рис. 2, а, д, 3, а, б, г, е и 4, а, б). Дестабилизация асимметричных структур в меньшей степени проявляется при сравнении расчетных значений по ΔE_{2m} для $[H_2N-(CH)_3-NH_2]XI_2$, $X = Cl, Br, I$ без учета растворителя (табл. 6, 7), в то время как в наших же расчетах для этих структур в симметрии C_{2v} (см. рис. 3, г, табл. 7) не наблюдается дестабилизации комплексов с асимметричными анионами, и повторяется тенденция в относительной устойчивости, характерная для газовой фазы.

Таким образом, на основании расчетов можно сделать следующие выводы относительно устойчивости структур XI_2^- в присутствии катионов различной природы и сольватирующих сред различной полярности.

1. Координация катионов модельных соединений асимметричными тригалогенидными анионами через наиболее электроотрицательный атом галогена приводит к дестабилизации комплексов с последующим высвобождением свободного иода, симметричные структуры KtX_3 термодинамически более устойчивы.

2. Переход от ациклических сопряженных катионов к ароматическим приводит к изменению типа координации с XI_2^- ($CH \cdots X$ -взаимодействия сменяются взаимодействиями с π -системой) и значительной стабилизации анионных структур в составе комплексов.

3. Действие водородсодержащих растворителей направлено на более электроотрицательный атом галогена, что дестабилизирует асимметричные анионные структуры и приводит к обраще-

нию ряда относительной устойчивости, характерного для газовой фазы.

4. Методы учета сольватационных эффектов в рамках различных электростатических моделей изменяют лишь порядки величин энергий взаимодействия $KtX \cdots I_2$ (ΔE_{2m}), повторяя тенденцию устойчивости, установленную для газовой фазы: $ClI_2^- > BrI_2^- > I_3^-$. Учет эффектов сольватации в рамках модели РСМ с включением всех поправок предсказывает для полярной среды полное диспропорционирование асимметричных анионов и дает результаты, сравнимые с экспериментальными.

5. Оценки относительной устойчивости комплексов $KtXI_2$ без учета растворителя адекватны только в ряду структур с одинаковыми фрагментами XI_2^- в силу сходного влияния растворителя на анион.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32448).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика и реакционная способность / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2001. 408 с.
2. Simon R., Tietge J.E. et al. // Anal. Bioanal. Chem. 2002. V. 372. P.481.
3. Ananthavel S.P., Manoharan M. // Chem. Phys. 2001. V. 269. P. 49.
4. Julius T. Su., Zewail A.H. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 4082.
5. Wolf-Walther du Mont, Martens-von Salzen A. et al. // J. Organomet. Chem. 2001. V. 623. P. 14.
6. Боровиков Ю.Я. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. № 3. С. 285.
7. Fonslick J., Khan A. // J. Polym. Sci. 1989. V. 27. № 12. P. 4161.
8. Bluhm T.L. // Carbohydr. Res. 1981. V. 89. № 1. P. 1.
9. Царевская М.Н., Сидоренко В.В., Битюкова Т.А. // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 9. С. 986.
10. Comby F., Jambut-Absil A.C., Baxeraud J., Raby C. // Chem. And Pharm. Bull. 1989. № 1. P. 151.
11. Симонян С.С., Клецкий М.Е., Черновьянц М.С., Гольева В.Е. // Журн. общ. химии. В печати.

12. Шилов Г.В., Кажева О.Н., Дьяченко О.А. и др. // Журн. физ. химии. Т. 76. 2002. № 8. С. 1436.
13. Nizzi K.E., Pommerening C.A., Sunderlin L.S. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 7674.
14. Do K., Klein T.P., Pommerening C.A., Sunderlin L.S. // J. Amer. Soc. Mass. Spectrom. 1997. № 8. P. 688.
15. Ogawa Y., Takahashi O., Kikuchi O. // J. Mol. Struct.(Theochem). 1998. V. 429. P. 187.
16. Ogawa Y., Takahashi O., Kikuchi O. // Ibid. 1998. V. 424. P. 285.
17. Margulis C.J., Coker D.F., Lynden-Bell R.M. // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 341. P. 557.
18. Koslowski T., Vohringer P. // Ibid. 2001. V. 342. P. 141.
19. Landrum G.A., Goldberg N., Hoffmann R. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1997. P. 3605.
20. Hobza P., Havlas Z. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 4253.
21. Stephanie B., Gellene S.I., Gellene G.I. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 2192.
22. Deplano P., Ferraro J.R., Mercuri M.L., Trogu E.F. // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 188. P. 71.
23. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347. (GAMESS, Version 1999).
24. Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 270.
25. Pietro W.J., Francl M.M., Hehre W.J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 5039.
26. Hariharan P.C., Pople J.A. // Theoret. Chim. Acta. 1973. V. 28. P. 213.
27. Cammi R., Tomasi J. // J. Comput. Chem. 1995. V. 16. P. 1449.
28. Kitaura K., Morokuma K. // Int. J. Quantum. Chem. 1976. V. 10. P. 325.
29. Mulliken R.S. // Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1833, 1841, 2338, 2343.
30. Calabrese V.T., Khan A. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 1287.
31. Mishra A., Behera R.K., Behera P.K. et. al. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 1973.
32. Машковский М.Д. // Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2000. Т. 1, 2.
33. Миняев Р.М., Минкин В.И., Стариков А.Г., Грибанова Т.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 12. С. 2219.
34. Гриценко В.В., Дьяченко О.А., Черновьянц М.С. и др. // Журн. общ. химии. Т. 69. 1999. № 1. С. 142.
35. Everdij F.P., van der Spoel D., Mavri J., Wiersma D.A. // Femtochemistry and Femtobiology. Sundstorm. V. Ed. Singapore: World Scientific, 1998.
36. Гольева В.Е., Черновьянц М.С., Пыщев А.И. // Журн. физ. химии. Т. 75. 2001. № 8. С. 1383.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБАТА В УЗКИХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПОРАХ

© 2003 г. Ю. К. Товбин, Е. Е. Гвоздева, Д. В. Еремич

Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”, Москва

Поступила в редакцию 28.12.2001 г.

Рассмотрены концентрационные зависимости коэффициентов сдвиговой вязкости и самодиффузии адсорбата в узких цилиндрических порах разной ширины. Расчет коэффициентов проведен на основе простейшей молекулярной модели – модели решеточного газа, которая учитывает собственный объем молекул и их взаимодействия в квазихимическом приближении. Показано, что величины коэффициентов самодиффузии и сдвиговой вязкости адсорбата имеют анизотропный характер и сильно зависят от расстояния до стенки поры. Получено удовлетворительное согласие с данными молекулярно-динамических расчетов для коэффициента самодиффузии. Обсуждены: роль потенциала молекула – стенка для разных сортов адсорбатов; эффекты, обусловленные капиллярной конденсацией, и эффекты поверхностной подвижности молекул.

Транспорт молекул в пористых телах играет важную роль в каталитических и адсорбционных процессах [1–5]. В узких порах (к ним относятся поры шириной до 7–10 нм [6, 7]) на агрегатное состояние флюида и соответственно на механизм его транспорта влияет потенциал стенок. В таких порах все транспортные характеристики адсорбата отличаются от их значений в объемах паровой и жидкой фаз. К числу наиболее важных динамических характеристик принадлежат коэффициент самодиффузии и коэффициент сдвиговой вязкости [1–5]. Теоретический расчет этих величин в широком диапазоне заполнений (в газообразном и жидком состояниях) и температур затруднен. Для разреженных газов в этом вопросе достигнут некоторый прогресс [8], но для плотных газов и жидкостей ситуация остается сложной.

В настоящее время коэффициенты самодиффузии и сдвиговой вязкости адсорбата рассчитываются преимущественно методом молекулярной динамики (МД), но полученные результаты немногочисленны [9–11]. Существующие экспериментальные методы измерения коэффициентов самодиффузии (ЯМР и изотопный метод) дают величины, которые сильно отличаются от потоковых характеристик [12, 13], оценки же сдвиговой вязкости основываются полностью только на измерениях, выполненных в объемных фазах. Поэтому остается открытым вопрос о концентрационных зависимостях коэффициентов самодиффузии и сдвиговой вязкости плотных газов и жидкостей в узких порах адсорбентов. Для щелевидных пор этот вопрос рассмотрен в работах [14, 15].

В данной работе теоретически рассмотрены концентрационные зависимости коэффициентов

самодиффузии и сдвиговой вязкости адсорбата в широкой области заполнений узких цилиндрических пор при различных потенциалах адсорбент – адсорбат. Для этого использована модель решеточного газа [16], в которой учитывается собственный объем атомов и взаимодействия между атомами в квазихимическом приближении. Данная модель позволяет найти самосогласованные равновесные характеристики парожидкостной системы и коэффициенты переноса молекул в объемной фазе, используя единый набор энергетических параметров [17, 18]. Полученные с помощью этой модели фазовые диаграммы хорошо согласуются с найденными методами Монте-Карло и молекулярной динамики [19, 20]. Методика расчета характеристик адсорбции (т.е. изотерм адсорбции и распределения θ_q локальных заполнений узлов с энергией взаимодействия сорбат – сорбент Q_q , $1 \leq q \leq t$, t – число разных типов узлов системы) в цилиндрических порах в рамках модели решеточного газа подробно рассмотрена в [19, 21, 22], поэтому здесь она не обсуждается.

Напомним только, что для использования решеточной модели в случае искривленных стенок необходимо согласовать способ построения решеточной структуры вблизи стенок со строением самой стенки поры и вдали от стенок в объемной фазе. Для цилиндрических (сферических) пор модель решеточного газа может быть использована, если заменить идеальную окружность (сферу) на “ломаную” линию (поверхность), которая отражает атомарно-дискретный характер стенок пор. Данный подход применим, начиная с радиуса поры, равного четырем молекулярным диаметрам. Этот подход был тестирован по расчету фа-

зовых диаграмм [19], выполненному методом молекулярной динамики, получено удовлетворительное согласие. Все детали потенциальных функций и способ расчета полностью изложены в [19, 21, 22]. Потенциал взаимодействия со стенкой описывается значением параметра ϵ_{Ms} , который задавался через обычные правила комбинирования $\epsilon_{Ms} = (\epsilon_{MM}\epsilon_{ss})^{1/2}$, $\sigma_{Ms} = (\sigma_{MM} + \sigma_{ss})/2$. Решеточные параметры $\epsilon(r)$, $r \leq R$, латеральных взаимодействий частиц, находящихся на расстоянии r -й координатной сферы, рассчитывались с помощью потенциала Леннард-Джонса: $U_L = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$.

Зная равновесные распределения молекул по сечению поры, можно рассчитать вероятности перескоков молекул между разными узлами (связанные с их тепловыми скоростями) и динамические характеристики – коэффициенты самодиффузии и вязкости.

Коэффициент самодиффузии. Уравнения для расчета коэффициентов самодиффузии в неоднородных средах получены в [16, 23, 24]. Было найдено, что коэффициент самодиффузии существенно зависит от направления движения частицы. Выражение для локального коэффициента самодиффузии, характеризующего перераспределение молекул между соседними ячейками, имеет следующий вид:

$$D_{qp}^* = \lambda^2 z_{qp}^* U_{qp} / \theta_q, \quad U_{qp} = k_{qp}^{Av} \exp(-\beta E_{qp}) V_{qp}, \quad (1)$$

где z_{qp}^* – число возможных перескоков частицы, находящейся в ячейке q , в соседние ячейки p , λ – расстояние между соседними узлами (длина скачка), U_{qp} – скорость перескока частицы из узла q в узел p , k_{qp}^{Av} – константа скорости, E_{qp} – энергия активации; V_{qp} – концентрационная составляющая скорости (она зависит от локальных заполнений узлов q и p и от параметров молекулярного взаимодействия в основном ($\epsilon(r)$) и переходном ($\epsilon^*(r) = \alpha\epsilon(r)$) состояниях; ее расчет подробно объяснен в [16, 22–24]). Связь между константами перескоков и локальными константами Генри a_q , где $a_q = a_q^0 \exp(\beta Q_q)$, описывается выражением: $a_q k_{qp}^{Av} = a_p k_{qp}^{Av}$.

Усредненным параметром движения “меченых” (например, изотопных) молекул вдоль оси поры является коэффициент самодиффузии, описываемый выражением

$$D^* = \lambda^2 \sum_{q=1}^t F_q \sum_{p=1}^t z_{qp} U_{qp} / \theta_q \frac{d\theta_q^*}{d\theta^*}, \quad (2)$$

где z_{qp} – число связей узла в слое q с соседними узлами в слое p , $d\theta_q^*/d\theta^* = d\theta_q/d\theta$; F_q – доля узлов, находящихся в группе q . В данном выражении учтены все возможные перескоки мигрирующей

молекулы на соседние узлы различного типа. Усреднение выполнено по вкладам, вносимым в общий поток молекул как узлами, в которые переходит мигрирующая молекула (ячейка типа p), так и узлами, из которых она мигрирует (ячейка типа q).

Коэффициент сдвиговой вязкости. Расчет сдвиговой вязкости проводили на основе модифицированной модели Эйринга [25], распространенной на весь интервал плотностей флюида [14, 15, 26]. Выражение для коэффициента вязкости газа η_{fg} , отвечающего сдвигу флюида в ячейке g относительно ячейки f (этого выражения вполне достаточно для анализа концентрационных закономерностей) имеет вид

$$\eta_{fg} = \eta_0 \exp(\beta E_{fg}) / V_{fg}, \quad (3)$$

где $\eta_0 = (mkT/\pi)^{1/2} / \pi\sigma^2$ – вязкость идеального разреженного газа, m – масса атома, σ – диаметр молекулы. При малых плотностях вязкость линейно зависит от заполнения поры (как в случае идеального газа), а по мере роста θ на ход $\eta(\theta)$ начинает оказывать влияние также соотношение параметров ϵ и ϵ^* . При малых плотностях вязкость η является функцией величины $T^{1/2}$, а при больших плотностях наблюдается экспоненциальная зависимость вязкости от температуры (как и в традиционной модели Эйринга [25]). Рассчитанные по формуле (3) объемные вязкости (при $E_{fg} = 0$) ряда газов (Ar, He, H₂, N₂, NH₃, CO₂) хорошо совпадали с экспериментальными [17, 18].

Условия расчета. Была рассмотрена адсорбция сферически симметричных частиц (атомы аргона ($\epsilon_{AA}/k = 119$ K), гелия ($\epsilon_{AA}/k = 10.2$ K) и молекулы CH₄ ($\epsilon_{AA}/k = 148.1$ K) и CCl₄ ($\epsilon_{AA}/k = 327.0$ K) [27]) в цилиндрических порах диаметром d от 8 до 20λ , стенки которых моделируют атомы графита ($\epsilon_{ss}/k = \epsilon_{CC}/k = 28$ K, см. [19, 28]), силикагеля ($\epsilon_{ss} = \epsilon_{CC}/2$) и слабосвязывающие ($\epsilon_{ss} = \epsilon_{CC}/8$) функциональные группы полимерных матриц. Потенциал стенок рассматривался в виде суммы вкладов отдельных слоев по глубине стенки поры, поверхностный слой аппроксимировался структурированными узлами с варьируемой энергией активации перескоков вдоль поверхности. В качестве решеточной структуры использовалась решетка с числом ближайших соседей $z = 6$, так как неоднократно отмечалось, что эта структура приводит к наилучшему согласию с критическими параметрами объемных флюидов [27, 29].

Также варьировались значения безразмерного параметра $\alpha_{11} = E_{11}/Q_1$, характеризующего отношение величины активационного барьера поверхностной миграции молекулы к энергии связи молекулы с поверхностью ($E_{12} = Q_1 - Q_2$, $E_{23} = Q_2$, $E_{22} = \alpha_{11}Q_2$, остальные $E_{qp} = 0$). Все приводимые ниже концентрационные кривые построены в нормированном виде. Нормировка дана к соот-

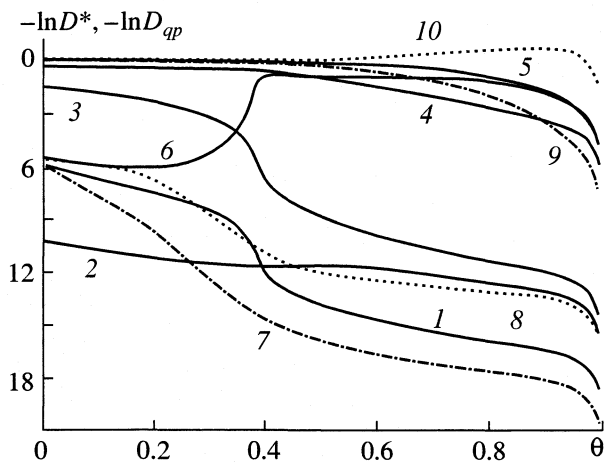


Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии D^* системы аргон–углерод в поре при $\alpha_{11} = 2/3$, $d/\lambda = 8$ (1–6) и 10 (7–10), $\alpha = 0$ (7, 9), 0,2 (1–6) и 0,5 (8, 10), $q_p = 11$ (1, 7, 9), 12 (2), 21 (3), 22 (4), 55 (5, 8, 10), кривая 6 – среднее значение D^* .

ветствующим значениям коэффициентов переноса при $\theta = 0$ и $Q_1 = 0$.

В основном расчеты были проведены при $T = 198$ К, что отвечает безразмерной величине $\beta\epsilon = 0.6$ для атомов аргона, а также для температур ниже критической температуры конденсации, зависящей от диаметра поры. В условиях капиллярной конденсации для расчета динамических характеристик использовалось правило рычага [16].

Результаты расчетов. На рис. 1 представлены результаты расчетов концентрационных зависимостей локальных значений коэффициентов самодиффузии и средней величины D^* (кривая 6) системы аргон–углерод в поре диаметром, равным 4λ . Кривые показывают резкое различие разных локальных величин D_{qp} . При данной энергии активации миграции вдоль стенки поры ($\alpha_{11} = 2/3$) значения D_{qp} при $\theta = 0$ для кривой 1 больше, чем для кривой 2, соответствующей перескокам молекул из первого поверхностного слоя во второй. По мере заполнения поверхностного слоя эти кривые пересекаются. Кривая 3 связана с перескоками в обратную сторону из второго слоя в первый, и по мере его заполнения величина D_{21} резко уменьшается. Транспорт внутри второго слоя (кривая 4) достаточно незначительно отличается от транспорта в центре поры (кривая 5). Кривая 6, рассчитываемая по формуле (2), имеет немонотонный характер, связанный с различиями в заполнениях поверхностного и внутренних слоев: по мере заполнения поверхностного слоя транспорт преимущественно происходит внутри центральной части с большей скоростью. Для сравнения показано влияние параметра $\alpha = 0$ и 0,5 для поры с диаметром 5λ .

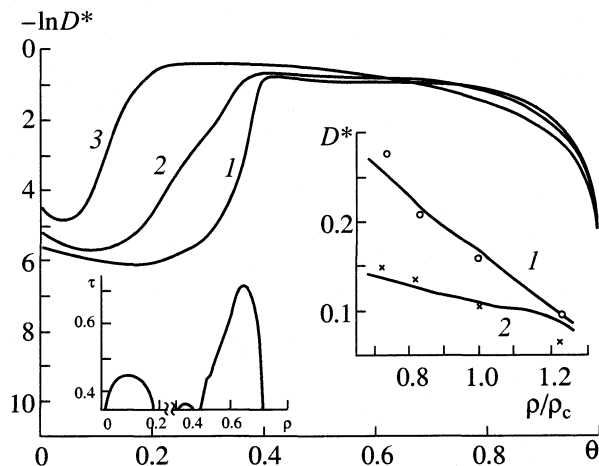


Рис. 2. Концентрационные зависимости средних коэффициентов самодиффузии системы аргон–углерод для $d/\lambda = 8$ (1), 10 (2), 20 (3) при $\alpha = 0.2$, $\alpha_{11} = 2/3$. На вставке слева – фазовая диаграмма для поры $d/\lambda = 8$. На вставке справа – средние значения коэффициентов диффузии для модельной системы при $d/\lambda = 8$, $\epsilon_{AA} = 750$ К, рассчитанные методом молекулярной динамики (точки) и в рамках данной модели (линии).

Концентрационные зависимости средних коэффициентов самодиффузии для системы аргон–углерод в случае пор разного диаметра $d = 8, 10, 20\lambda$ показаны на рис. 2. С увеличением диаметра доля поверхностных ячеек уменьшается, и увеличение коэффициента самодиффузии за счет ускорения транспорта в центральных областях происходит при меньших значениях степеней заполнения поры. На вставке слева представлена фазовая диаграмма для поры $d = 8\lambda$. Диаграмма дана в координатах τ – ρ , где $\tau = T/T_c^b$, T_c^b – критическая температура в объемной фазе и $\rho = \theta(\sigma/\lambda)^3$ – плотность флюида, выраженная через объемы твердых сфер σ ; для жесткой (несжимаемой) решетки $\rho = \theta/1.41$, так как $\lambda = \sigma(2)^{1/6}$ (единицы ρ обычно применяются в численных методах исследований [9–11, 19, 20]). На диаграмме видна область конденсации в поверхностном слое, в промежуточной области и внутри центра поры – объемное заполнение поры.

На вставке справа – средние значения коэффициентов диффузии для модельной системы при $d = 8\lambda$, $\epsilon_{AA}/k = 750$ К, рассчитанные методом молекулярной динамики и в рамках данной модели при $T = 1.01 T_c^p$ (T_c^p – критическая температура в поре) в окрестности критической плотности. Кривые 1 и 2 отвечают двум разным условиям МД-расчета с зеркальным и диффузным отражением атомов от стенки. Расчет до данной модели проведен с учетом взаимодействия в четырех координационных сферах при $\alpha = 0.5$ (1) и 0,6 (2). Сравнение по-

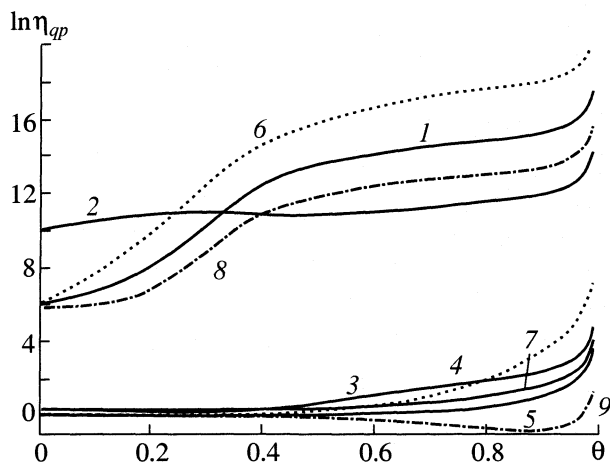


Рис. 3. Концентрационные зависимости локальных коэффициентов сдвиговой вязкости системы аргон – углерод для поры с $d/\lambda = 10$, $\alpha_{11} = 2/3$, $\alpha = 0.3$ (1–5), 0 (6, 7), 0.5 (8, 9), $qp = 11$ (1, 6, 8), 12 (2), 22 (3), 32 (4), 55 (5, 7, 9).

казывает, что решеточная модель дает удовлетворительное соответствие с МД-расчетами.

Концентрационные зависимости локальных коэффициентов сдвиговой вязкости системы аргон – углерод для поры с диаметром 5λ показаны на рис. 3. По мере удаления слоя от стенки поры коэффициенты вязкости уменьшаются, а с ростом степени заполнения поры – монотонно увеличиваются. Наиболее сильно зависит от концентрации адсорбата вязкость в поверхностном слое, наименьшее влияние степени заполнения оказывает на вязкость слоя, расположенного в центре поры. Согласно формулам (1) и (3), при данном способе нормирования кривые рис. 3 представляют собой “обратные” кривым рис. 1. На рис. 3 представле-

ны также концентрационные зависимости локальных вязкостей вблизи поверхностного слоя и в центре поры для разных значений параметра α .

Влияние типа адсорбционной системы при изменении потенциалов межмолекулярного взаимодействия и взаимодействия молекулы со стенкой поры представлено на рис. 4. Для определенности выбраны только две концентрационные зависимости локальных значений коэффициента вязкости адсорбата около стенки и в центре поры с диаметром 10λ . Дополнительно на рис. 4 представлено влияние учета фактора капиллярной конденсации в пористой системе (11, 12 и 11', 12'). Из рис. 4 следует, что молекулярные свойства системы, определяемые потенциалами взаимодействий адсорбата между собой и со стенкой поры, сильно влияют на локальные вязкости (кривые 1–5). В центре поры, нормированные вязкости практически совпадают (область между кривыми 8 и 10). Кривые 11 и 12, как и 6 и 7 соответственно рассчитаны при низкой температуре (при данных температурах отсутствует конденсация при малых заполнениях в приповерхностной области поры около стенок).

В качестве меры вкладов “поверхностного” и “объемного” потоков в общий поток молекул вдоль оси поры (в отсутствие гидродинамического потока) можно рассмотреть величину $U = U_{11} / \sum_{q=2}^d U_{qq}$. Такие зависимости для разных сортов молекул и разных типов стенок показаны на рис. 5. Они наглядно показывают важность роли поверхностного потока. В случае сильного притяжения стенок поверхностный поток преобладает при малых плотностях и остается соизмеримым с объемным почти до полного заполнения

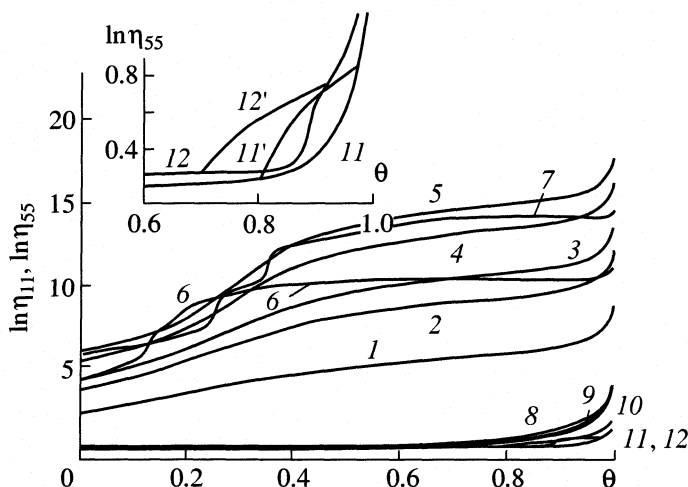


Рис. 4. Концентрационные зависимости локальных значений коэффициента вязкости адсорбата около стенки η_{11} (1–7) и в центре η_{55} (8–12) поры с $d/\lambda = 20$ (6, 12) и 10 (все остальные кривые) при $\alpha = 0.3$, $\alpha_{11} = 2/3$, $\gamma_s = \epsilon_{CC}/\epsilon_{SS} = 1/8$ (1, 8), 1/2 (3, 9), 1 (2, 4–7, 10–12). На вставке даны изменения η_{55} без учета (11, 12) и с учетом (11', 12') капиллярной конденсации аргона в центре графитовой поры с $d/\lambda = 10$ (11, 11') и 20 (12, 12') при температуре $(\beta\epsilon_{AA})^{-1} = 0.77$ (11, 11') и 1.0 (12, 12').

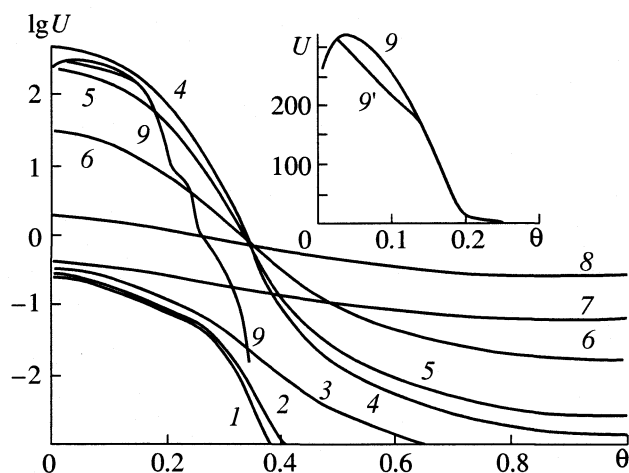


Рис. 5. Концентрационные зависимости соотношений “поверхностных” и “объемных” потоков молекул в поре $d = 10\text{Å}$ при $\alpha = 0.3$, $(\beta\epsilon_{AA})^{-1} = 1.67$ (1–8) и 0.5 (9), $\epsilon_{AA} = 238.0$ (1, 4, 9), 295.2 (2, 5) и 654.0 кал/моль (3, 6, 7, 8), $\gamma_s = 1$ (1–6, 9), 1/8 (7, 8), $\alpha_{11} = 0.1$ (1–3, 8), 2/3 (9) и 1.0 (4–7) (кривые 9 и 9' рассчитаны без учета и с учетом капиллярной конденсации соответственно).

монослоя. При этом принципиальную роль играет величина энергии активации поверхностной миграции молекул (чем выше E_{11} , тем больше вклад поверхностного потока), а также энергия связи адсорбат – адсорбент. Для слабо притягивающих стенок вклад поверхностного потока может быть соизмеримым с объемными и при высоких плотностях. На вставке показано влияние учета эффекта капиллярной конденсации (кривая 9'), обусловленного конденсацией молекул в приповерхностном слое около стенки поры.

Расчеты показывают, что при описании транспорта плотных флюидов в узких порах нельзя пренебрегать эффектами их скольжения вдоль стенок пор. Ранее эти эффекты рассматривались только для разреженных газов, в которых определяющую роль играло зеркальное отражение молекул от стенки. В плотных адсорбатах эффект скольжения обусловлен поверхностной подвижностью молекул. Напомним, что обычно в газо- и гидродинамических задачах при постановке граничных условий на стенках поры приравнивают нулю значения продольной и вертикальной компонент скорости флюида в предположении, что частицы вещества так сильно притягиваются стенками, что становятся неподвижными [2], но такое условие не согласуется с понятиями “поверхностной подвижности” и “поверхностным потоком” молекул [1, 3]. Таким образом, эффекты скольжения плотных флюидов необходимо учитывать в расчетах потоков молекул в узких порах.

Проведенные расчеты показали, что подвижность молекул и их динамические характеристики сильно зависят от расстояния до стенки поры и

от направления их движения. Это является следствием анизотропного характера распределения адсорбата по сечению узких пор. Особенно сильно коэффициенты переноса меняются вблизи стенок поры. С увеличением диаметра пор в их центральной части указанные величины относительно слабо зависят от вклада потенциала стенки и преимущественно определяются общей концентрацией адсорбата.

В рассматриваемом способе расчета концентрационных характеристик самодиффузии и вязкости плотных адсорбатов в узких порах используется представление о достижении локального равновесия по скоростям молекул. Такое приближение оправдано в случае достаточно высоких плотностей адсорбата: оно применимо к жидкоподобным системам [16, 26, 27] в интервале $(0.01 - 0.03) < \theta < 1.0$. При $\theta < 0.01$ данная модель требует уточнения. Однако о важности роли ширины свдетельствует следующая оценка. Из элементарной кинетической теории газов [27] следует, что в порах шириной до 7.0 нм частота столкновений атомов Ag со стенками примерно на два порядка больше частоты их столкновений между собой в газовой фазе (при 300 К и 1 атм). Это означает, что в узких порах эффективная плотность разреженной системы на два порядка выше чем в объеме газа. Соответственно в узких порах быстрее устанавливается равновесие в результате различных столкновений. Поэтому данная модель позволяет получить разумные оценки динамических характеристик, хотя в ней не учитываются эффекты, связанные с дисперсией скорости молекул.

Проведенные расчеты для цилиндрических пор показывают, что, как и для щелевидных пор, динамические характеристики адсорбата сильно зависят от анизотропного распределения молекул по сечению поры. В обоих случаях наиболее сильно коэффициенты самодиффузии и сдвиговой вязкости меняются вблизи стенок поры. Из полученных результатов следует, что традиционные допущения о постоянстве коэффициентов самодиффузии [1–5] и сдвиговой вязкости [2] в общем случае не верны. При анализе экспериментальных данных необходимо учитывать достаточно сильную концентрационную зависимость динамических характеристик адсорбата в узких порах, обусловленную как влиянием потенциала стенок пор, так и межмолекулярным взаимодействием.

В заключение кратко обсудим обобщение модели для анализа динамических характеристик для сферических сечений пор, так как модель [21] также позволяет исследовать сферические поры. С увеличением вклада поверхностных узлов (при переходе от цилиндра к сфере при одинаковом значении радиуса) увеличивается анизотропия распределений адсорбата внутри поры, и более рез-

кой становится немонотонность средней величины коэффициента диффузии. Выполнены оценки концентрационных зависимостей коэффициентов переноса молекул вблизи переходной области между участками цилиндрических и сферических пор. В зависимости от энергетике связи на стыке этих областей соответственно меняются коэффициенты вязкости и самодиффузии. В частности, локальные сдвиговые вязкости увеличиваются (уменьшаются) при увеличении (уменьшении) локальных энергий связи. Вопрос о сочленении пор разной геометрии имеет важное значение для теории пористых систем, однако он практически не исследовался. Изменение ширины и типа сечения поры меняет условия фазового состояния адсорбата, поэтому вопрос об учете сочленений разных типов пор на равновесные и динамические характеристики адсорбата будет представлять собой главную цель последующих исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32153).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
2. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 134 с.
3. Саттерфильд Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976. 240 с.
4. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
5. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N.Y.: J. Willey & Sons, 1984.
6. Tovbin Yu.K., Votyakov E.V. // *Langmuir*. 1993. V. 9. P. 2652.
7. Товбин Ю.К. // Тр. IX Междунар. конф. по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии "Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции". М.: Изд. ИФХ РАН, 2001. С. 11.
8. Борисов С.Ф., Балахонов Н.Ф., Губанов В.А. Взаимодействия газов с поверхностью твердого тела. М.: Наука, 1988. 200 с.
9. Todd B.D., Evans D.J. // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. P. 9804.
10. MacElroy J.M.D. // *Ibid.* 1994. V. 101. P. 5274.
11. Akhmatkaya E., Todd B.D., Davis P.J. et al. // *Ibid.* 1997. V. 106. P. 4684.
12. Адсорбция в микропорах / Под ред. М.М. Дубинина, В.В. Серпинского. М.: Наука, 1983. С. 114–170.
13. Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М., Кергер Й. // Матер. VIII Междунар. конф. "Теория и практика адсорбционных процессов". М.: Изд. ИФХ РАН, 1997. С. 63.
14. Товбин Ю.К., Васюткин Н.Ф. // *Журн. физ. химии*. 2002. Т. 76. № 1. С. 86.
15. Товбин Ю.К., Васюткин Н.Ф. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2001. № 9. С. 1496.
16. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
17. Егоров Б.В., Комаров В.Н., Маркачев Ю.Е., Товбин Ю.К. // *Журн. физ. химии*. 2000. Т. 74. № 5. С. 882.
18. Товбин Ю.К., Комаров В.Н. // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 579.
19. Votyakov E.V., Tovbin Yu.K., MacElroy J.M.D., Roche A. // *Langmuir*. 1999. V. 15. № 18. P. 5713.
20. Вишняков А., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. и др. // *Журн. физ. химии*. 2000. Т. 74. С. 221.
21. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. // Там же. 1998. Т. 72. № 9. С. 1885.
22. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2001. № 1. С. 48.
23. Товбин Ю.К. // *Докл. АН СССР*. 1990. Т. 312. С. 1423.
24. Tovbin Yu.K. // *Progress in Surf. Sci.* 1990. V. 34. P. 1.
25. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
26. Товбин Ю.К. // *Журн. физ. химии*. 2002. Т. 76. № 1. С. 77.
27. Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. N.Y.: Wiley, 1954.
28. Steele W.A. *The Interactions of Gases with Solid Surfaces*. N.Y.: Pergamon Press, 1974.
29. Баталин О.Ю., Товбин Ю.К., Федянин В.К. // *Журн. физ. химии*. 1980. Т. 53. № 9. С. 3020.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.23:547.317.8

ОСОБЕННОСТИ УПАКОВКИ МОЛЕКУЛ В ПРОЦЕССАХ
РЕОРГАНИЗАЦИИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОК
АМФИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 2003 г. Г. К. Жавнерко*, К. А. Жавнерко*, В. Е. Агабеков*, М. О. Галлямов**,
И. В. Яминский**

e-mail: zhavn@ns.ichnm.ac.by

*Национальная академия наук Беларуси, Институт химии новых материалов, Минск

**Московской государственной университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет

Поступила в редакцию 08.05.2002 г.

Свойства мономолекулярных пленок бегеновой кислоты, пчелиного воска, N-гексадецил-3-оксобутанамиды, N-гексадецил-N'-(2-нафтил)пропандиамида, N,N'-дигексадецил- и N,N'-диоктадецилпропандиамида охарактеризованы на водной поверхности с помощью изотерм сжатия, а структура пленок на слюде и графите изучена методом атомно-силовой микроскопии вплоть до молекулярного уровня. Показано, что природа подложки оказывает влияние на упаковку молекул в мономолекулярной пленке. Выявлен эффект самоорганизации монослоев амфифильных производных амидов в многослойные надмолекулярные структуры. Установлено, что мономолекулярные пленки амфифильных амидов в процессе хранения реорганизуются в мультимолекулярные структуры с гексагональной упаковкой углеводородных хвостов. Эффект объяснен градиентом поверхностного натяжения, возникающим в процессе кристаллизации монослоя.

Со времени появления в начале восьмидесятых годов методов сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) стало возможным получать информацию о морфологии, структуре и строении поверхности мягких пленок органических соединений, в том числе таких высокоорганизованных, как пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Вначале метод сканирующей туннельной микроскопии [1], а затем и атомно-силовой микроскопии (АСМ) [2] были использованы для изучения структуры таких пленок вплоть до молекулярного уровня. К настоящему времени получены данные СЗМ о характере упаковки молекул в монослое для высших жирных кислот [3], фосфолипидов [4–6], производных ацетиленов [7] и других соединений [8]. В частности, установлено [3], что для пленок солей жирных кислот (например, арахидат Cd) характерна прямоугольная центрированная элементарная ячейка двумерной решетки с типичными значениями параметров $a = 0.482$ и $b = 0.748$ нм.

Выбор солей высших жирных кислот в качестве тестовых объектов был в значительной мере обусловлен качеством формируемых пленок ЛБ. К сожалению, процесс выделения на подложку пленок других амфифильных молекул традиционным вертикальным методом [9] часто осложняется разориентацией молекул, агрегацией вещества в мениске жидкости и блокированием выделения пленки некоторыми ионами. Помимо этого, для пленок ЛБ характерна самопроизвольная реорганизация на твердой поверхности [10–15].

В частности, явление реорганизации наблюдали в пленках солей жирных кислот под водой [10–12], для фосфолипидных пленок [14] и др.

Возникает вопрос – насколько же типично явление реорганизации пленок для различных классов амфифильных соединений и каковы факторы, вызывающие их разрушение? Как правило, достаточно сложно отличить нестабильность, присущую монослоям, от структурных дефектов пленок, возникших в процессе их выделения [14, 16]. Ранее нами [17, 18] с помощью метода АСМ было показано, что в тех случаях, когда возникают проблемы с выделением пленки на подложку вертикальным методом, качественные однородные монослои могут быть сформированы как на гидрофильной (слюда), так и на гидрофобной (графит) подложках методом “горизонтального осаждения” (ГО). В ряде случаев мы наблюдали, что изначально гомогенные мономолекулярные пленки при хранении на воздухе в течение 1–3 месяцев реорганизуются на подложке, при этом самопроизвольно формируются многослойные структуры.

Цель настоящей работы – исследование с помощью АСМ процесса реорганизации в мономолекулярных пленках кетоамидов вплоть до молекулярного уровня.


ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономолекулярные пленки формировали из N-гексадецил-3-оксобутанамиды (I), N-гексаде-

Таблица 1. Параметры двумерной упаковки производных высших жирных кислот в мономолекулярной пленке (для сравнения приведены теоретические данные Китайгородского по упаковке *n*-парафинов [21])

Соединение	Подложка	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>A</i> , нм ² (АСМ)
Бегеновая кислота	слюда	0.53 ± 0.03	0.77 ± 0.04	0.203 ± 0.007 0.20 ± 0.005*
Пчелиный воск	графит	0.50 ± 0.04	0.79 ± 0.07	0.195 ± 0.015
<i>n</i> -Парафины, <i>R</i> [0,±1]-подъячейка		0.496	0.785	0.195
<i>n</i> -Парафины, <i>H</i> [0,0]-подъячейка		0.48	–	0.196

* Получено из *π*-*A*-изотерм.**Таблица 2.** Параметры двумерной упаковки мономолекулярных пленок различных производных амидов, выделенных на слюду методом горизонтального осаждения

Соединение	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>A</i> , нм ²	
			АСМ	<i>π</i> - <i>A</i> -изотерма
$C_{16}H_{33}NH-C(=O)-CH_2-C(=O)-CH_3$ (I)	0.476 ± 0.018		0.196 ± 0.008	0.27 ± 0.005
$C_{16}H_{33}-NH-C(=O)-CH_2-C(=O)-NH-$  (II)	0.566 ± 0.015	0.80 ± 0.03	0.227 ± 0.011	0.325 ± 0.007
$C_{16}H_{33}NH-C(=O)-CH_2-C(=O)-NH-C_{16}H_{33}$ (III)	0.477 ± 0.011		0.197 ± 0.006	0.265 ± 0.006
$C_{18}H_{37}NH-C(=O)-CH_2-C(=O)-NH-C_{18}H_{37}$ (IV)	0.477 ± 0.014		0.197 ± 0.007	0.264 ± 0.006

Примечание. Для II элементарная ячейка – прямоугольная, для остальных – гексагональная.

цил-*N'*-(2-нафтил)пропандиамида (II), *N,N'*-дигексадецил- (III) и *N,N'*-диоктадецилпропандиамида (IV) и для сравнения из бегеновой кислоты (Aldrich) и очищенного пчелиного воска (природный, температура плавления 55–60°C). Пчелиный воск (смесь эфиров и спиртов высших жирных кислот [19]) был очищен ступенчатой кристаллизацией из растворов в хлороформе. β-Кетоамид (I) и β-диамиды (II–IV) были синтезированы по методике [20].

Монослои на водной поверхности формировали, нанося 0.5–0.8 мМ растворы исследуемых амфифильных соединений в хлороформе на поверхность бидистиллированной воды (рН 5.5), и затем сжимали после испарения растворителя и стабилизации молекул на водной поверхности (через ~10 мин после нанесения). На свежесколотую поверхность слюды или высокоориентированного пиролитического графита (НОРГ) монослои Z-типа были выделены методом ГО. Поверхностное давление в процессе выделения монослоя составляло 20 или 30 мН/м с отклонением за цикл выделения менее чем на 2–3 мН/м. Автоматическая лентгюровская установка была использована для записи изотерм сжатия “поверхностное давле-

ние–площадь на молекулу” (*π*-*A*) [17]. Скорость сжатия монослоя при записи изотерм составляла 0.2–0.3 Å²/(молек. мин).

АСМ-изображения монослоев были получены на приборе Nanoscope IIIa (Digital Instruments, США) оборудованном “D”-сканером в контактном режиме на воздухе. Были использованы 100- и 200-мкм кантилеверы “Nanoprobe” из Si₃N₄ с константой упругости 0.12 и 0.36 Н/м. Сила воздействия иглы на образец составляла единицы наноньютонов. Частоту строчной развертки варьировали от 5 до 60 Гц. Наилучшее разрешение было достигнуто при максимальной частоте сканирования в режиме измерения сил трения. Ошибку измерений параметров упаковки молекул в пленке, вносимую температурным дрейфом, оценивали по определению параметров решетки тестового объекта (слюды). Усреднение параметров элементарной ячейки по результатам измерения нескольких АСМ-изображений позволило свести ошибку, вносимую дрейфом, к ошибке среднего арифметического. Следование этой процедуре дало возможность достигнуть погрешности в определении искомых параметров на уровне 3–5%. В табл. 1 и 2

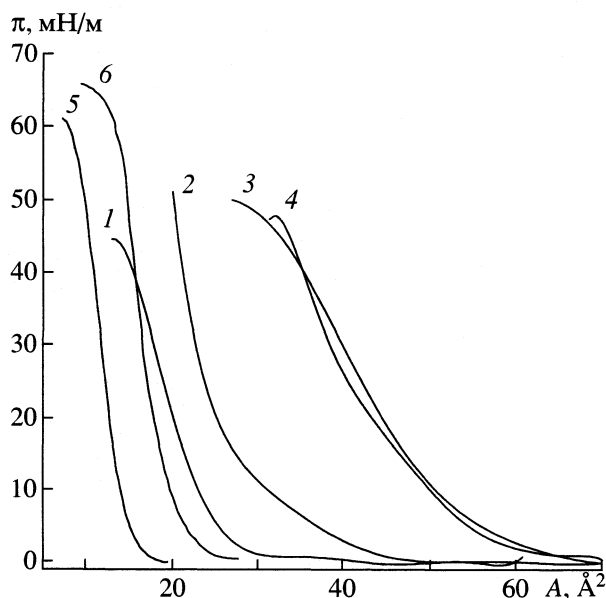


Рис. 1. Изотермы мономолекулярных пленок, полученные на чистой водной поверхности для амфифильных амидов I (1), II (2), III (3) и IV (4), а также для пчелиного воска (5) и бегеновой кислоты (6).

даны результаты АСМ, усредненные по нескольким десяткам изображений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Типичные π - A -изотермы для исследованных соединений приведены на рис. 1. В случае пчелиного воска его молекулярная масса неизвестна,

поскольку он представляет собой смесь эфиров и спиртов высших жирных кислот. Для записи изотерм пчелиного воска была взята масса бегеновой кислоты, и в этом случае верными являются лишь ход изотермы и точка коллапса, но не площадь, приходящаяся на молекулу. Из данных изотерм (рис. 1) следует, что на основе всех изученных соединений на водной поверхности можно формировать мономолекулярную пленку в так называемом фазовом состоянии “твердая пленка”, пригодном для переноса на подложку.

Как правило, пленки высших жирных кислот обычно переносят на твердую поверхность вертикальным методом в солевой форме с ионной субфазы. Молекулярное разрешение на таких пленках может быть достигнуто на мультислойных образцах. Действительно, например, в [8] отмечен факт невозможности получения молекулярного разрешения на монослойной пленке арахида-та кадмия в отличие от мультислойных пленок. Метод ГО, однако, позволил выделять мономолекулярные пленки жирных кислот с водной поверхности в отсутствие противоионов, причем с помощью АСМ на отдельных участках пленки устойчиво наблюдалась молекулярная структура мономолекулярной пленки бегеновой кислоты (рис. 2). Было найдено ярко выраженное сосуществование двух фаз – максимально плотной (более высокие участки поверхности в силу вертикальной ориентации молекул) и менее компактной (более темные участки – меньшая высота доменов, в силу, очевидно, наклона молекул к подложке на этих участках пленки). Аналогич-

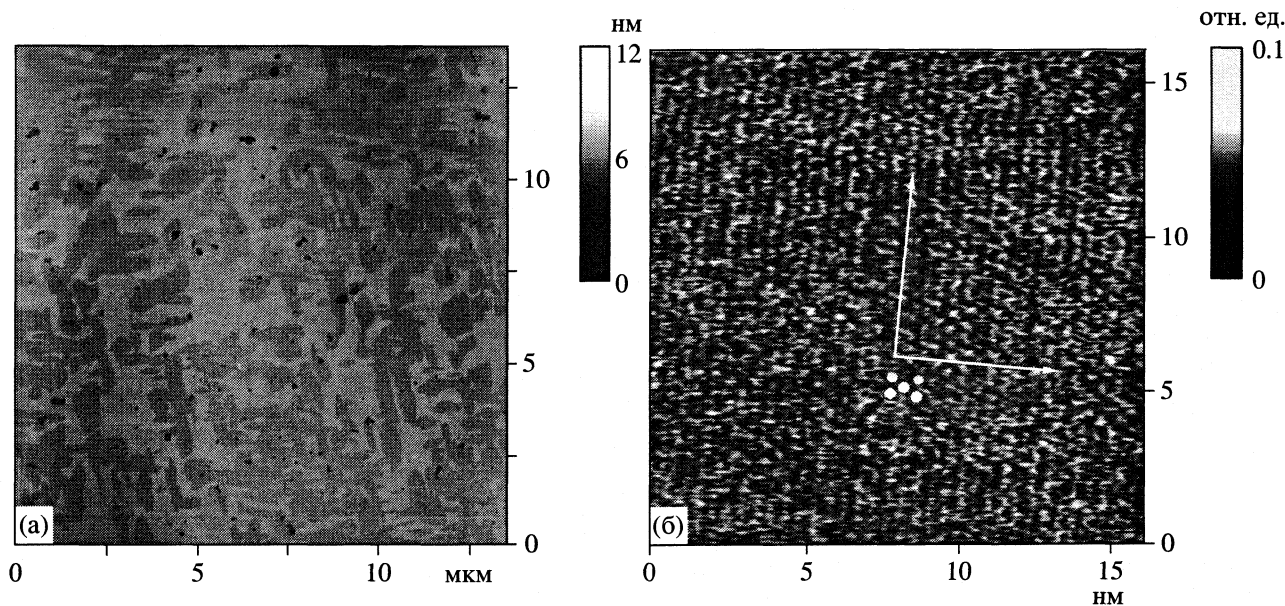


Рис. 2. АСМ-изображения (а – большого масштаба, б – молекулярного масштаба) мономолекулярной пленки бегеновой кислоты, выделенной методом ГО на слюду при поверхностном давлении 20 мН/м.

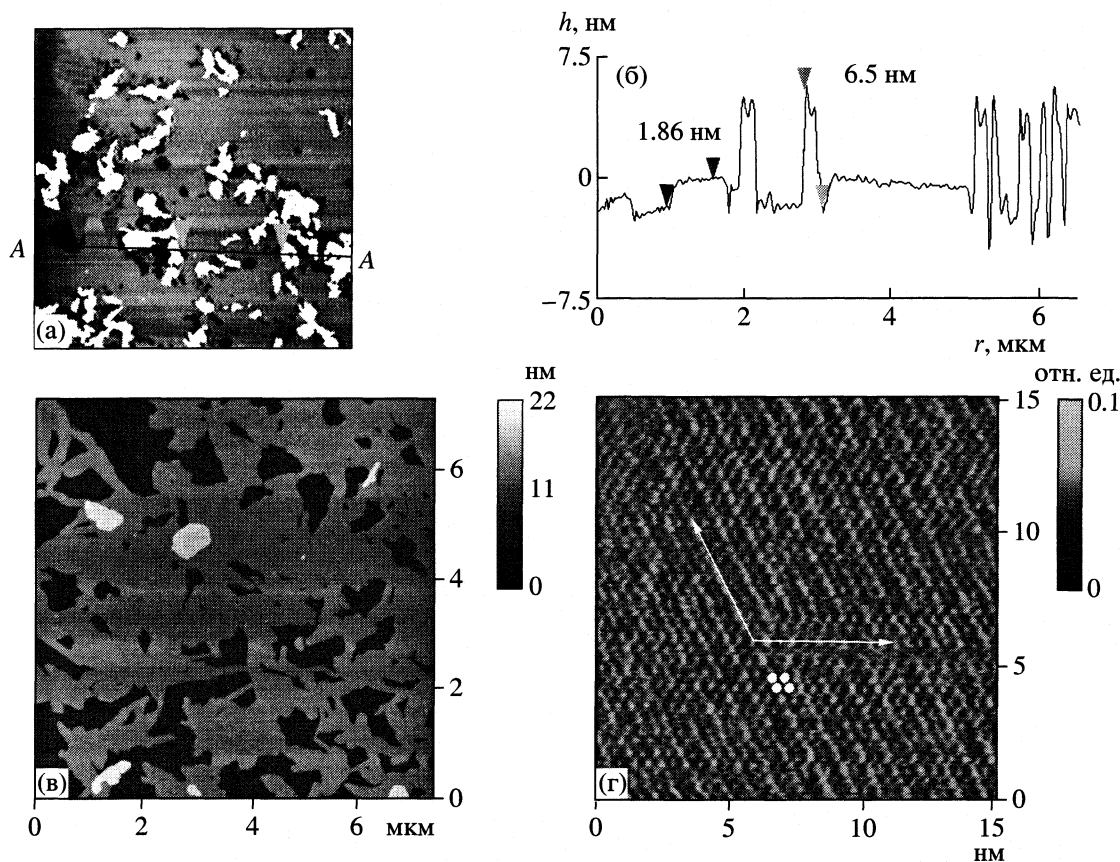


Рис. 3. АСМ-изображения: а – начальной стадии кристаллизации мономолекулярной пленки из N,N' -дигексадецилпропандиамида, сформированной методом ГО на слюде при поверхностном давлении 30 мН/м, б – рельеф поверхности этой пленки (h – высота, r – расстояние вдоль сечения А–А); в – заключительная стадия реорганизации пленки из амфифильного производного амида в трехслойные агрегаты; г – изображение молекулярной упаковки, полученное на поверхности таких агрегатов.

ную монослойную пленку вертикальным методом нам сформировать не удалось.

Площадь, приходящаяся на молекулу в монослое бегеновой кислоты на слюде, оцененная из данных АСМ, удивительно хорошо согласуется с величиной, полученной из π -А-изотерм (табл. 1). Однако измеренная величина $a = 0.53$ нм превышает ее типичные значения (0.48–0.50 нм [3]). Не исключено, что искажение параметров элементарной ячейки, описывающей упаковку молекул в монослое, обусловлено влиянием кристаллической структуры подложки (слюды).

В случае пчелиного воска однородную, гомогенную, мономолекулярную пленку удалось сформировать лишь на НОРГ. На такой пленке также было достигнуто молекулярное разрешение и установлено (табл. 1), что упаковка молекул описывается прямоугольной центрированной элементарной ячейкой (две молекулы на ячейку). Площадь поверхности, приходящаяся на молекулу в таком монослое, составляет ~ 0.195 нм², что хорошо коррелирует с данными для предельной площади на молекулу в плотноупакованном моно-

слое бегеновой кислоты на водной поверхности, т.е. с площадью поперечного сечения углеводородного хвоста молекул (табл. 1). Полученные параметры элементарной ячейки находятся практически в полном соответствии с теоретическими данными для n -парафинов [21] (табл. 1).

Таким образом, в монослое из пчелиного воска на графите, по-видимому, был реализован принцип плотной упаковки углеводородных хвостов компонентов пленки. Графит, очевидно, не оказывает существенного влияния на упаковку молекул в монослое пчелиного воска, в отличие от ситуации с мономолекулярной пленкой бегеновой кислоты на слюде. Помимо этого, последний результат также подтверждает корректность оценки с помощью АСМ параметров упаковки молекул в пленках исследованных соединений. В целом, сохранение упаковки молекул в процессе выделения и устойчивости молекул на поверхности в процессе сканирования позволили достигнуть молекулярного разрешения на мономолекулярных пленках.

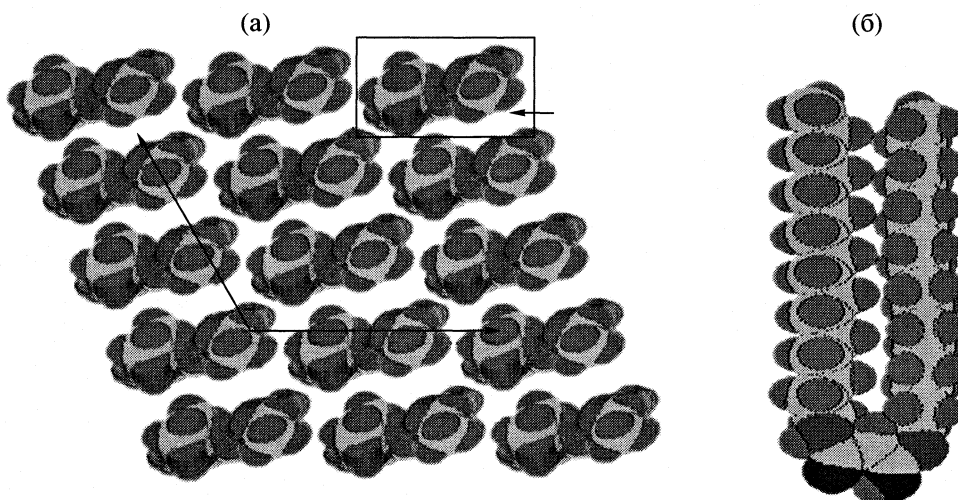


Рис. 4. Изображение (вид сверху) надмолекулярной структуры из молекулы N,N' -дигексадецилпропандиамида (а), в рамке – отдельная молекула; б – вид сбоку отдельной молекулы, внизу выделен кето-емольный цикл.

В отличие от стабильных мономолекулярных пленок производных высших жирных кислот, в монослоях производных поверхностно-активных амидов была обнаружена реорганизация молекул в мультислойные кристаллиты. На начальной стадии реорганизации пленок происходит формирование малых кристаллитов, построенных из близлежащих молекул, и появляются пустые участки поверхности вокруг каждого кристаллита (рис. 3а). Анализ профиля поверхности через такой участок (рис. 3б) показывает, что высота кристаллита в ~ 3 раза превышает толщину монослоя. Это указывает на то, что кристаллы состоят из трех мономолекулярных слоев. Следует отметить, что высота монослоя (~ 2 нм) свидетельствует о вертикальной ориентации в монослое обоих алкильных хвостов молекул исследованных производных диамидов, как это показано на рис. 4а. С течением времени мономолекулярные пленки различных производных амидов полностью перегруппировываются в многослойные структуры (рис. 3в).

АСМ-изображения молекулярной структуры мономолекулярной пленки из соединения II свидетельствуют о том, что двумерная упаковка молекул в монослое, как и в приведенных выше случаях, описывается прямоугольной центрированной ячейкой (табл. 2). В то же время молекулярную структуру на мономолекулярных пленках из амидов I, III и IV разрешить не удалось. Были получены АСМ-изображения молекулярного разрешения лишь на поверхности их реорганизованных трехслойных структур (табл. 2). Анализ Фурье этих изображений показал: 1) на поверхности реорганизованных кристаллических структур молекулы соединений I, II и IV упакованы в высокосимметричную гексагональную решетку (см. табл. 2); 2) вычисленная площадь, приходящаяся на структур-

ный элемент гексагональной решетки (~ 0.195 нм²) очень близка площади поперечного сечения углеводородного хвоста молекулы. Кристаллографические параметры элементарной шестиугольной ячейки (табл. 2) практически идентичны параметрами трансляции единичной ячейки $H[0.0]$ (табл. 1) упаковки углеводородных цепей в “газокристаллическом состоянии” модели Китайгородского [21] (отклонение менее 1%). Это позволило соотнести полученные изображения именно с упаковкой углеводородных хвостов молекул. Следовательно, полярные фрагменты, по-видимому, не располагаются на поверхности реорганизованных структур.

Следует подчеркнуть, что предельная площадь, приходящаяся на молекулу, и определенная из π -А-изотерм, значительно превышает оцененную методом АСМ на поверхности реорганизованных кристаллитов (табл. 2). Уменьшение молекулярной площади при переходе из монослоя в надмолекулярную структуру свидетельствует о том, что полярные фрагменты молекул также изменяют свою ориентацию. Чтобы объяснить гексагональную упаковку молекул в монослое следует предположить, что полярные фрагменты молекул не препятствуют упаковке углеводородных хвостов. Это возможно в случае образования плоских шестиугольных енольных циклов [20] в полярных фрагментах производных амидов.

“Жесткая” фиксация таких циклов в рядах действительно не должна препятствовать гексагональной упаковке углеводородных хвостов, оставляя им некоторую степень свободы “вращательно-поступательного движения”. Основываясь на этих предположениях, можно, например, объяснить АСМ-изображения сверхструктуры, приведенной на рис. 3г для пленки из соединения III. В соответствии с моделью, приведенной на рис. 4,

молекулы расположены в наблюдаемых рядах. Молекулы в смежных рядах смещены друг относительно друга так, чтобы формировать гексагональную упаковку углеводородных хвостов. Енольные циклы должны располагаться параллельно друг другу и перпендикулярно подложке. Каждый пик в ряду соответствует одному хвосту молекулы, в то время как второй хвост той же молекулы находится ниже.

Возможно, именно когезия гидрофобных зон молекул играет существенную роль в процессе самоорганизации молекул в сверхмолекулярные структуры. По-видимому, именно строение молекул определяет процесс реорганизации пленки в целом, и форму реорганизованных кристаллитов. В ряде случаев наблюдаются трехслойные иглообразные кристаллы, в других – рост кристаллов в направлении, перпендикулярном поверхности подложки. Для описанного случая производных амидов это, как правило, плоские трехслойные образования, форма которых далека от совершенной формы кристаллов. Эти наблюдения позволяют предположить, что структура молекул – фактор, в значительной степени определяющий реорганизацию монослойной пленки на подложке. В то же время баланс ван-дер-ваальсовских сил, адгезия между гидрофильной и гидрофобной частями молекул, и их взаимодействие с подложкой определяют подвижность молекул на поверхности [22].

Таким образом, несомненно, что реорганизация пленок на поверхности представляет собой сложный процесс, для понимания которого следует учитывать влияние подложки, адсорбированной влаги, электростатических, стерических и других эффектов, однако, основная движущая сила процесса реорганизации пленки на поверхности, обуславливающая изменение характера упаковки молекул, связана с градиентом поверхностного натяжения.

Работа была выполнена при финансовой поддержке БР ФФИ (грант X00-236).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smith D.P.E., Bryant A., Ouate C.F. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1987. V. 84. P. 969.*

2. *Marti O., Ribi H.O., Drake B. et al. // Sci. 1988. V. 239. P. 50.*
3. *Zasadzinski J.A., Viswanathan R., Schwartz D.K. et al. // Coll. Surf. A. V. 93. 1994. P. 305.*
4. *Lang C.A., Horber J.K.H., Hansch T.W. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1988. V. 6. P. 368.*
5. *Eng L., Hidber H.-R., Rosenthaler L. et al. // Ibid. 1988. V. 6. P. 358.*
6. *Weisenhorn A.L., Egger M., Ohnesorge F. et al. // Langmuir. 1991. V. 7. P. 8.*
7. *Gottgens B.M., Tillmann R.W., Radmacher M., Gaub H.E. // Ibid. 1992. V. 8. P. 1768.*
8. *DeRose J.A., Leblanc R.M. // Surf. Sci. Reports. 1995. V. 22. P. 73.*
9. *Blodgett K.B., Langmuir I. // Phys. Rev. 1937. V. 51. P. 964.*
10. *Spink J.A. // J. Colloid Interface Sci. 1967. V. 23. P. 9.*
11. *Schwartz D.K., Garnaes J., Viswanathan R., Zasadzinski J.A.N. // Sci. 1992. V. 257. P. 508.*
12. *Schwartz D.K., Garnaes J., Viswanathan R., Zasadzinski J.A.N. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 10444.*
13. *Bourdieu L., Ronsin O., Chatenay D. // Sci. 1993. V. 259. P. 798.*
14. *Mikrut J.M., Dutta P., Ketterson J.B., MacDonald R.C. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 14479.*
15. *Sikes H.D., Woodward J.T., Schwartz D.K. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 9093.*
16. *Fang J., Knobler Ch.M. // Ibid. 1995. V. 99. P. 10425.*
17. *Agabekov V.E., Zhavnerko G.K., Staroverov V.S. et al. // Acta Physica Polonica A. 1998. V. 93. P. 383.*
18. *Zhavnerko G.K., Agabekov V.E., Gallyamov M.O., Yaminsky I.V. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, Reviews and Short Notes to Nanomeeting 99 / Ed. by V.E. Borisenko, A.B. Filonov, S.V. Gaponenko and V.S. Gurin. Singapore: World Scientific, 1999. P. 218.*
19. *Wachs-enzyklopadie von Ivanovszky L. in zwei Banden, Die Wachse und ihre wichtigsten Eigenschaften. Augsburg. Verlag fur chemische Industrie H. Zialkowsky K.G. 1954.*
20. *Phadtare S.K., Kamat S.K., Panse G.T. // Indian J. Chem. 1983. V. 22B. P. 493.*
21. *Кутайгородский А.И. // Органическая кристаллохимия. М.: Из-во АН СССР, 1955. 558 с.*
22. *Rana F.R., Widayati S., Gregory B.W., Dluvy R.A. // Appl. Spectroscopy. V. 48. 1994. P. 1196.*

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.24:543.257.5:73

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ СВИНЦА(II) И КАДМИЯ(II) НА ПОВЕРХНОСТИ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ МЕМБРАНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДЕНАТУРИРОВАННОЙ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2003 г. С. С. Бабкина, Н. А. Улахович, Ю. И. Зявкина, Е. Н. Моисеева

Казанский государственный университет

E-mail: sofia-babkina@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.2002 г.

Изучена адсорбция ионов свинца (II) и кадмия (II) на нитроцеллюлозной мембране, модифицированной денатурированной дезоксирибонуклеиновой кислотой (д-ДНК). Предложена методика построения изотерм адсорбции тяжелых металлов на поверхности амперометрического биосенсора на основе иммобилизованной в составе нитроцеллюлозы д-ДНК и стационарного ртутно-пленочного электрода. На основании изотерм совместной адсорбции ионов свинца (II) и кадмия (II) из их смеси установлено, что ионы свинца (II) связываются с молекулами ДНК в составе биосенсора более эффективно по сравнению с ионами кадмия (II), что согласуется с теоретическим предположением о реализации большего количества вариантов связывания с азотсодержащими гетероциклами биомакромолекулы для ионов свинца(II), чем для ионов кадмия (II). Определены константы связывания данных ионов металлов с д-ДНК по методу Скетчарда.

Известно, что ионы Pb(II) и Cd(II) являются одними из наиболее опасных экотоксикантов, они активно взаимодействуют с ДНК при попадании в организм из окружающей среды, что приводит к необратимым повреждениям структуры ДНК и воздействует на генетический аппарат человека, вызывая мутации и нарушения репродуктивной функции человека [1–3]. Определение тяжелых металлов в объектах окружающей среды и в биобъектах сегодня является актуальной проблемой, так как даже малое содержание тяжелых металлов оказывает токсичный эффект на организм человека и приводит к развитию раковых заболеваний [4, 5].

Большой вклад в решение этой проблемы вносит использование амперометрических биосенсоров на основе ДНК, поскольку сочетание активного индикаторного слоя биомакромолекул с электрохимическим регистрирующим устройством (трансдьюсером) позволяет использовать высокую чувствительность биологических реакций и преимущества электрохимического способа детекции как для изучения механизма взаимодействия ДНК-токсикант, так и для определения количественных параметров этого взаимодействия [6–9]. В частности, использование ДНК, включенной в твердую матрицу нитроцеллюлозы, позволит изучить специфическую адсорбцию тяжелых металлов на биочувствительной части сенсора. Для этой цели были построены изотермы адсорбции тяжелых металлов, на примере ионов Pb(II) и Cd(II), на поверхности амперометрического биосенсора с иммобилизованной ДНК для оп-

ределения максимальной сорбционной емкости биочувствительной части сенсора по отношению к ионам тяжелых металлов при комплексобразовании их с ДНК, оценки прочности связывания в таких комплексах, а, следовательно, для оценки токсичности тяжелых металлов по отношению к ДНК. Это, в свою очередь, позволит оптимизировать условия работы данного биосенсора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вольтамперометрические определения проводили на осциллографическом полярографе ПО-5122 модели 03. Рабочим электродом служил стационарный ртутно-пленочный электрод (СРПЭ) с серебряной подложкой ($d = 0.5$ мм), либо биосенсор, в котором мембрана с иммобилизованной денатурированной ДНК (д-ИДНК) закрепляется на поверхности СРПЭ с серебряной подложкой [10]. Электрод сравнения – насыщенный каломельный электрод. Все измерения проводили при термостатировании при 298 К в смеси $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ с pH 7.3. Исходные растворы с концентрацией 1.0×10^{-3} моль/л готовили растворением солей Pb(II) и Cd(II) в дистиллированной воде. Точные концентрации растворов устанавливали методом комплексонометрии. Исследуемые растворы готовили по точной навеске и методом последовательных разбавлений. Растворенный кислород удаляли из исследуемых растворов током электролитически генерированного водорода в течение 15 мин, во время регистрации вольтамперограмм газ пропускали над раствором.

Образцы д-ИДНК получали путем растворения навески нитроцеллюлозы (НЦ) в системе органических растворителей при постоянном перемешивании на магнитной мешалке, с последующим добавлением водного раствора ДНК (денатурацию проводят кипячением раствора ДНК на водяной бане с последующим резким охлаждением) и раствора глутарового альдегида для химического связывания молекул д-ДНК с НЦ матрицей. После этого на поверхности чашки Петри формировали пленку и высушивали ее в течение 5 мин. Полученные образцы д-ИДНК хранили в холодильнике при 2–5°C. Биочувствительную часть биосенсора, полученную по данной методике, закрепляли на корпусе электрохимического детектора (СРПЭ) с помощью прижимных колец [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения максимальной сорбционной емкости биочувствительной части сенсора на основе д-ИДНК по отношению к ионам тяжелых металлов при комплексообразовании с д-ИДНК изучена сорбционная способность поверхности биочувствительной части.

Адсорбция различных веществ из растворов, протекающая на твердой однородной поверхности, может быть описана с помощью уравнения адсорбции Ленгмюра [11], при этом экспериментальное исследование процессов адсорбции проводится при атмосферном давлении и 298 К. В нашем случае происходит химическая адсорбция ионов Pb(II) и Cd(II) на биочувствительной части сенсора за счет образования ковалентных связей при комплексообразовании с д-ИДНК, что позволяет получить более точные и воспроизводимые характеристики процесса адсорбции. Для контроля в раствор ионов Pb(II) или Cd(II) после снятия их вольтамперограмм вводили НЦ-мембрану, не содержащую д-ИДНК. Это не приводило к спаду аналитического сигнала, что подтверждает специфичность адсорбции тяжелых металлов на молекулах д-ИДНК.

Величина адсорбции (a) характеризуется количеством молей вещества, адсорбированного на 1 м² поверхности, и измеряется в моль/м². Уравнение адсорбции Ленгмюра имеет следующий вид:

$$a = a_{\infty} Kc / (1 + Kc), \quad (1)$$

где a и a_{∞} – величины адсорбции соответственно при данном заполнении поверхности и в насыщенном мономолекулярном слое (максимальная величина адсорбции); K – константа адсорбционного равновесия, которая зависит от температуры; c – концентрация адсорбируемого вещества в растворе.

При конкурентной адсорбции нескольких адсорбатов [11, 12] уравнение адсорбции имеет вид:

$$a_i = a_{\infty, i} K_i c_i / \left(1 + \sum_j K_j c_j \right). \quad (2)$$

При построении изотерм адсорбции для ионов Pb(II), либо Cd(II) с помощью амперометрического д-ИДНК-содержащего биосенсора проводили накопление данных ионов на биочувствительной поверхности сенсора из смеси NH₄OH + NH₄Cl (рН 7.3) в заданном диапазоне концентраций от 1.0 × 10⁻⁷ до 0.5 × 10⁻⁵ моль/л. Для этого готовили серию растворов с различной начальной концентрацией ионов Pb(II), либо Cd(II), снимали вольтамперограммы этих растворов в интервале потенциалов от -0.1 В до -1.7 В, на которых наблюдался пик при E₁ = -0.4 В для ионов Pb(II), либо при E₂ = -0.65 В для ионов Cd(II) (СРПЭ, непрерывный режим поляризации, E₀ = -0.1 В, скорость наложения потенциала 1 В/с). Измеряли высоты полученных пиков. Затем в каждый из исходных растворов погружали на 15 мин биосенсор на основе д-ИДНК, обновляя биочувствительную часть сенсора перед погружением в каждый раствор, используя новый участок мембраны. Далее снимали вольтамперограммы данных растворов на СРПЭ и измеряли величины полученных пиков при тех же потенциалах, причем полученные пики определяются концентрацией ионов тяжелых металлов, оставшихся в растворе после концентрирования на биосенсоре на основе д-ИДНК. По разности значений высоты полученных пиков для каждой исходной концентрации ионов Pb(II) или Cd(II) определяли количество молей ионов, связавшихся с молекулами д-ИДНК биочувствительной части сенсора. Концентрацию исходного раствора увеличивали до тех пор, пока при очередном увеличении концентрации исследуемого раствора количество молей ионов металла, связавшихся с молекулами д-ИДНК не выйдет на предел, обусловленный сорбционной емкостью мембраны. Это будет свидетельствовать о предельном заполнении возможных мест связывания с д-ИДНК на биочувствительной части сенсора ионами Pb(II) или Cd(II) соответственно. Далее по полученным данным строили изотермы адсорбции в координатах: величина адсорбции (a) – концентрация сорбируемых ионов в исходном растворе (c) (рис. 1). На полученных изотермах, описываемых уравнением (1), можно выделить три области:

Область I – область таких концентраций адсорбируемого вещества в исходном растворе, при которых величина адсорбции прямо пропорциональна концентрации ионов металла в исходном растворе. Для ионов Pb(II) эта область до 2.5 × 10⁻⁶ моль/л (рис. 1, а), а для ионов Cd(II) – до 2.0 × 10⁻⁶ моль/л (см. рис. 1, б) при заданной площади биочувствительной части сенсора 7.95 см².

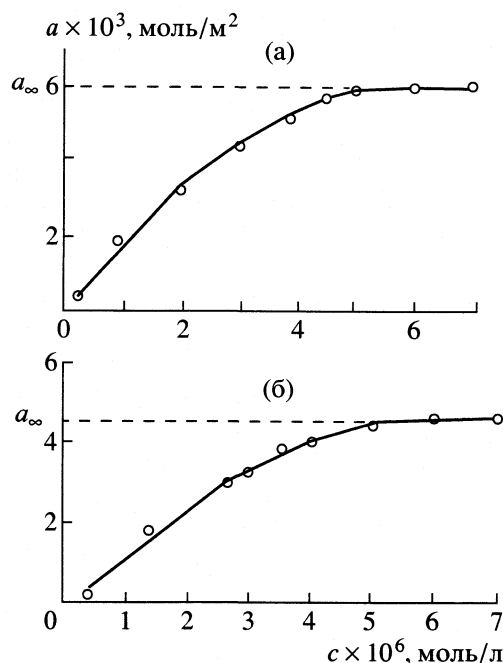


Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов Pb(II) (а) и ионов Cd(II) (б) на д-ИДНК в составе биосенсора на основе СРПЭ.

Область II – область таких концентраций адсорбируемого вещества, при которых прямолинейная зависимость $a = f(c)$ нарушается и постепенно выходит на предел a_{∞} . Область II охватывает следующие концентрации ионов: от 2.5×10^{-6} до 5.0×10^{-6} моль/л для ионов Pb(II) и от 2.0×10^{-6} до 4.0×10^{-6} моль/л для ионов Cd(II) (рис. 1).

Область III – область концентраций ионов металла, при которых изучаемая зависимость вышла на предел a_{∞} и a не зависит от концентрации ионов в исходном растворе. Выход данной зависимости на предел a_{∞} обусловлен ограниченным количеством мест связывания на биочувствительной части сенсора, которые полностью заполнены сорбируемыми ионами. Для ионов Pb(II) область III начинается от 5.0×10^{-6} моль/л, а для Cd(II) от 4.0×10^{-6} моль/л (рис. 1).

Таким образом, предельная сорбция ионов Pb(II) (a_{∞}) на биочувствительной поверхности сенсора составляет, исходя из графика, 6.0×10^{-3} моль/м². Учитывая, что площадь биочувствительной части 7.95 см², предельно возможное количество ионов Pb(II), связавшееся с молекулами ДНК составляет 4.8×10^{-6} моль. Для ионов Cd(II) величина предельной адсорбции a_{∞} составляет 4.2×10^{-3} моль/м², что соответствует количеству ионов Cd(II) на выбранной площади поверхности 3.3×10^{-6} моль. На рис. 2 приводятся кинетические кривые адсорбции из водных буферных растворов ионов Pb(II) и ионов Cd(II) на д-ИДНК в составе биосенсора, на основании которых было выбрано оптимальное

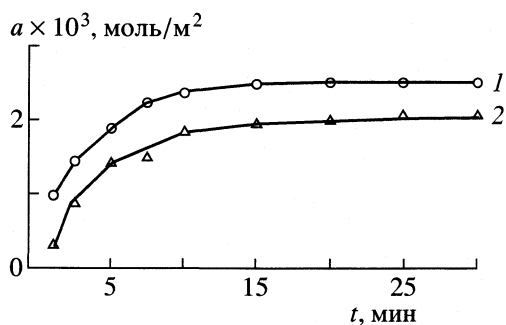


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции на д-ИДНК в составе амперометрического биосенсора на основе СРПЭ ионов Pb(II) (1) и ионов Cd(II) (2) из их смеси в NH₄OH + NH₄Cl, pH 7.3.

время накопления данных ионов на биочувствительной части сенсора, что существенно повысило экспрессность их определения.

Полученные на основании изучения закономерностей адсорбции с помощью предложенного биосенсора величины предельно возможного количества адсорбированных ионов для данной площади биочувствительной поверхности свидетельствуют о том, что ионы Pb(II) имеют большее сродство к д-ДНК, чем ионы Cd(II). Это еще раз подтверждает литературные данные о том, что для ионов Pb(II) существует больше вариантов связывания с цепью д-ДНК, чем для ионов Cd(II), в частности, за счет сродства ионов Pb(II) не только к пуриновым, но и к пиримидиновым основаниям [5, 13–15]. По величине убывания относительной способности связывания с азотистыми основаниями нативной (двухцепочечной) ДНК двузарядные ионы металлов располагаются в ряд Эйхгорна, в котором ионы Pb(II) и Cd(II) находятся в самом его начале (после ионов Cu(II)), и, следовательно, обладают достаточно большим сродством к молекулам ДНК [16]. Следует отметить, что согласно этому ряду ионы Cd(II) связываются с нативной ДНК прочнее, чем ионы Pb(II). Мы же изучаем взаимодействие тяжелых металлов именно с денатурированной ДНК, поскольку в ее однонитевой форме реализуется больше вариантов такого взаимодействия за счет доступности дополнительных центров связывания (азотсодержащих гетероциклов) в молекуле ДНК при отсутствии водородных связей вторичной структуры. Кроме того, поскольку денатурация ДНК с последующим резким охлаждением проводилась непосредственно перед иммобилизацией, то конформация цепи полинуклеотида оказывается менее скрученной в клубок, и цепь жестко фиксирована на поверхности матрицы. Это также способствует доступности азотистых оснований д-ДНК для взаимодействия с ионами тяжелых металлов. Наиболее предпочтительными вариантами связывания для ионов Pb(II) и Cd(II) являются следующие

[13–17]: комплексообразование с отрицательно заряженными атомами кислорода фосфатных групп; образование внешнего хелата с атомом N(7) пуринового основания и кислородом фосфатной группы; внутринитевое сшивание соседних атомов N(7) гуанина; образование хелата с атомами N(3) и O(2) цитозина; образование хелата с атомами N(7) и O(6) гуанина.

Следует отметить, что значения 4.8×10^{-6} и 3.3×10^{-6} моль для ионов Pb(II) и ионов Cd(II) соответственно ограничивают верхний предел определяемых концентраций тяжелых металлов в модельных и реальных объектах (природная вода, пищевые продукты, биообъекты). Однако наиболее благоприятный диапазон рабочих концентраций определяемых ионов ограничивается первой, прямолинейной областью изотермы адсорбции.

Нами также построены изотермы адсорбции ионов Pb(II) и Cd(II) из раствора, в котором данные ионы присутствовали совместно в соотношении 1 : 1, поскольку при регистрации вольтамперограмм данного раствора наблюдаются одновременно оба пика восстановления ионов Pb(II) и Cd(II) за счет достаточной разницы потенциалов этих пиков ($\Delta E = 250$ мВ). Принцип построения изотерм с помощью биосенсора на основе д-ИДНК аналогичен описанной выше методике. Полученные изотермы представлены на рис. 3. При построении данных изотерм готовили серию растворов с одновременным присутствием ионов Pb(II) и Cd(II) в соотношении 1 : 1 в диапазоне концентраций от 1.0×10^{-7} до 1.0×10^{-5} моль/л.

Как видно из рис. 3, при соотношении концентраций ионов Pb(II) и Cd(II) в исходном растворе 1 : 1, на мембрану с д-ИДНК сорбируется практически одновременно оба вида ионов. Следовательно, с помощью ДНК-содержащего биосенсора возможно определение этих ионов в совместном присутствии. Из рис. 3 следует, что при условии конкурентной адсорбции сорбционная способность ионов Pb(II) больше, чем ионов Cd(II), что еще раз подтверждает большее их сродство к молекулам ДНК.

Для оценки прочности связывания ионов Cd(II) и Pb(II) с д-ИДНК в составе биочувствительной части сенсора изучены процессы комплексообразования Pb(II)–д-ИДНК, Cd(II)–д-ИДНК и определены константы связывания ($K_{\text{связ}}$) М(II)–д-ИДНК при образовании выше названных комплексов. Для определения $K_{\text{связ}}$ использован метод Скотчарда [5], основанный на исследовании зависимости отношения концентрации образующегося комплекса [М(II)–ДНК] к концентрации свободного металла [М(II)] от концентрации образующегося комплекса [М(II)–ДНК]. После построения графиков в координатах Скотчарда, по тангенсу угла наклона полученной прямолинейной зависимости найдены

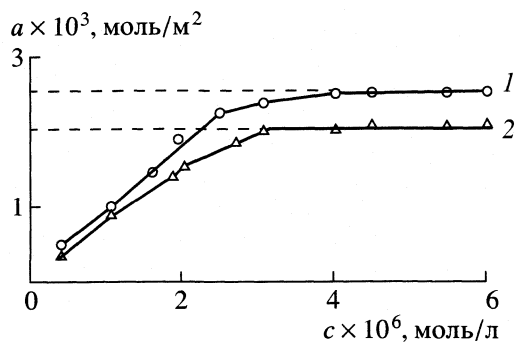


Рис. 3. Изотермы совместной адсорбции ионов Pb(II) (1) и ионов Cd(II) (2) из их смеси в соотношении 1 : 1 на д-ИДНК в составе амперометрического биосенсора на основе СРПЭ.

значения констант связывания для ионов металлов с д-ИДНК, которые составили ($n = 5$, $P = 0.95$):

$$K_{\text{связ}}(\text{Cd(II)}\text{--д-ИДНК}) = (0.6 \pm 0.2) \times 10^5 \text{ M}^{-1},$$

$$K_{\text{связ}}(\text{Pb(II)}\text{--д-ИДНК}) = (12.0 \pm 0.3) \times 10^5 \text{ M}^{-1},$$

что свидетельствует о более прочном связывании ионов Pb(II) с д-ИДНК, по сравнению с Cd(II).

Таким образом, изучение взаимодействия д-ИДНК с ионами тяжелых металлов с помощью разработанного амперометрического биосенсора на основе д-ИДНК и определение количественных параметров этого взаимодействия позволило, с одной стороны, подтвердить наше предположение о механизме, а, следовательно, и о специфичности связывания д-ДНК с ионами тяжелых металлов и их мутагенности, количественно установить преимущественное связывание ионов Pb(II) по сравнению с ионами Cd(II), а, с другой стороны, выбрать оптимальные параметры работы биосенсора и выполняемых с его помощью определений.

Следует также отметить, что изучение взаимодействия д-ИДНК с металлами и оценку количественных параметров этого взаимодействия с помощью биосенсора можно проводить и в присутствии других ионов металлов, так как предложенные подходы к исследованию являются общими, а разработанный биосенсор – универсальным инструментом исследования. Выбор именно ионов Cd(II) и Pb(II) основан на их выраженной склонности к взаимодействию с ДНК. Работа выполнена при поддержке совместного гранта CRDF и Минобразования РФ REC 07.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lopez-Ortal P., Souza V., Bucio L. // *Mutat. Res.* 1999. V. 439. № 2. P. 301.
2. Cai Y., Zhuang Z. // *Ibid.* 1999. V. 33. № 2. P. 75.
3. Devaux A., Flammarion P., Bernardon V. // *Mar. Environ. Res.* 1998. V. 46. № 1–5. P. 257.

4. *Зигель Х.М., Зигель А.М.* Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. М.: Мир, 1993. С. 222.
5. *Благой Ю.П., Галкин В.Н., Гладченко Г.О.* Металлокомплексы нуклеиновых кислот в растворах. Киев: Наукова думка, 1991. 372 с.
6. Биосенсоры: основы и приложения / Под ред. Э. Тернера. М.: Мир, 1991. 615 с.
7. *Петров А.И., Казарян Р.Л., Сухоруков Б.И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1883.
8. *Mascini M., Palchetti H., Marazza G.* // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. V. 369. P. 15.
9. *Wang J., Rivas G., Cai X.H., Palecek E.* // *Anal. Chim. Acta.* 1997. V. 347. № 1–2. P. 1.
10. *Бабкина С.С. и др.* // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 53. № 6. С. 604.
11. *Эткинс П.* Физическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1980. С. 492.
12. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита. М.: Мир, 1986. С. 13.
13. *Osipov A.N., Sytin V.D., Polsky O.G.* // *Biochemistry.* 1997. V. 62. № 6. P. 681.
14. *Chen M.S.* // *Inorg. Perpect. Biol. Med.* 1983. V. 1. № 3. P. 217.
15. *Granol J., Kearns D.R., Feigon J.* // *Biopolymers.* 1982. V. 21. № 1. P. 203.
16. Неорганическая биохимия / Под ред. Г. Эйхгорна. Т. 2. М.: Мир, 1978. 736 с.
17. *Зенгер В.* Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. М.: Мир, 1987. 584 с.

МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА СПЕКТРОВ ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРОВАННОЙ ДЕСОРБЦИИ

© 2003 г. В. П. Шкилев

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

Поступила в редакцию 17.05.2002 г.

Предложен новый метод расчета функции распределения адсорбционных центров по энергиям активации десорбции на основе данных температурно-программированной десорбции. Показано, что метод может быть использован в тех случаях, когда адсорбционная система удовлетворяет следующим условиям: 1) в ходе термодесорбционного эксперимента сохраняется равновесное распределение адсорбированных частиц по центрам разного типа; 2) величина энергии активации адсорбции не зависит от типа центров.

Метод температурно-программированной десорбции (ТПД) часто используется для изучения взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью катализаторов. Поверхность большинства катализаторов энергетически неоднородна, поэтому при количественном анализе ТПД-спектров необходимо учитывать возможность присутствия на поверхности катализатора адсорбционных центров разного типа. Для характеристики степени энергетической неоднородности поверхности вводят функцию распределения адсорбционных центров (ФРЦ) по энергиям активации десорбции [1–3]. Расчет этой функции на основе термодесорбционных данных представляет собой в общем случае довольно сложную математическую задачу, поэтому авторы, проводившие подобные расчеты, как правило рассматривали частный случай, когда перераспределение адсорбированных частиц между центрами разных типов отсутствует [4–6].

В результате такого упрощения нелинейная система уравнений сводится к линейному интегральному уравнению Фредгольма первого рода, методы решения которого в настоящее время хорошо разработаны. Однако предположение об отсутствии поверхностной диффузии адсорбированных частиц не всегда правомерно. Известно, что энергия активации диффузии всегда меньше энергии активации десорбции, поэтому адсорбированные частицы с большей легкостью двигаются в горизонтальном направлении, чем десорбируются с поверхности. При достаточно высокой подвижности адсорбированных частиц более реалистичным может оказаться предположение о равновесном распределении частиц между центрами разных типов, чем предположение об отсутствии перераспределения.

Метод расчета ФРЦ из термодесорбционных данных в случае равновесного распределения ад-

сорбированных частиц был предложен в [7–9]. Однако он основан на конденсационном приближении, поэтому не всегда позволяет рассчитать ФРЦ с достаточной точностью. Кроме того, учет перераспределения частиц в этом методе проводится не вполне строго. При составлении уравнения, из которого должна определяться зависимость энергии конденсации от температуры, в [7–9] предполагается, что число частиц на центрах определенного типа может изменяться только за счет десорбции и реадсорбции (см. формулу (38) в [9]). Если последовательно придерживаться предположения о том, что частицы распределены равномерно, то следовало бы учесть также потоки частиц с центров одного типа на центры другого типа и в правую часть формулы (38) в [9] добавить соответствующие члены. Но, к сожалению, получить простые явные выражения для этих потоков в случае равновесного распределения частиц не удается.

Для расчета ФРЦ из термодесорбционных данных в случае равновесного распределения частиц может использоваться также итерационный метод, предложенный в [10], который имеет свои недостатки. Во-первых, он сложен в использовании, так как в ходе расчетов приходится следить за сходимостью итераций. Во-вторых, вычислять ФРЦ этим методом можно только на основе одного термодесорбционного спектра, причем параметры задачи, такие как предэкспоненциальный множитель и параметр, характеризующий величину латеральных взаимодействий, должны быть известны до начала расчетов. Но на практике указанные параметры, как правило, неизвестны и должны определяться из термодесорбционных спектров, полученных при разных скоростях нагрева и начальных степенях заполнения.

В данной работе предлагается новый метод расчета ФРЦ на основе данных ТПД в случае рав-

новесного распределения адсорбированных частиц между центрами разного типа. В предлагаемом методе задача в конечном итоге сводится к решению линейного интегрального уравнения Фредгольма первого рода, поэтому так же, как и в отсутствие перераспределения частиц, в данном случае могут использоваться известные численные методы, разработанные для решения обратных задач адсорбционного равновесия. При этом в качестве исходных данных в одном расчете могут одновременно использоваться несколько термодесорбционных спектров, измеренных при разных скоростях нагрева и начальных степенях заполнения поверхности, поэтому вместе с ФРЦ в ходе расчетов могут вычисляться также и неизвестные параметры задачи.

Если адсорбированные частицы распределены между центрами разных типов равновесно, то для описания состояния адсорбированной фазы можно использовать термодинамические понятия, в частности, понятие химического потенциала. На этом основан предлагаемый метод расчета ФРЦ, суть которого заключается в преобразовании термодесорбционных данных в данные по адсорбционному равновесию.

Из экспериментально измеренного термодесорбционного спектра путем его интегрирования по времени можно найти зависимость степени заполнения поверхности от температуры в ходе ТПД-эксперимента. Если скорость десорбции выражена как функция степени заполнения поверхности и химического потенциала адсорбированной фазы, то, зная скорость десорбции и степень заполнения поверхности как функции температуры, можно, путем решения при каждой температуре соответствующего алгебраического уравнения, найти зависимость химического потенциала адсорбированной фазы от температуры. Химический потенциал адсорбированной фазы можно приравнять химическому потенциалу газообразного адсорбата, находящегося в равновесии с адсорбированной фазой. В результате таких преобразований будет получен ряд значений температуры, химического потенциала адсорбата и степени заполнения поверхности, соответствующих ряду равновесных состояний системы адсорбат-адсорбент. Таким образом, исходные термодесорбционные данные преобразуются в данные по адсорбционному равновесию, из которых известными методами может быть определена ФРЦ.

Для применения предлагаемого подхода необходимо иметь выражение для скорости десорбции с неоднородной поверхностью в виде функции от степени заполнения поверхности и химического потенциала адсорбированной фазы. Такое выражение может быть получено в том случае, если энергия активации адсорбции сохраняет постоян-

ное значение при переходе от одного типа центров к другому.

Вначале получим требуемое выражение для скорости десорбции в частном случае, когда для моделирования адсорбированной фазы применяется решеточная модель, а для вычисления скоростей процессов адсорбции и десорбции используется теория переходного состояния. В решеточной модели скорость десорбции с однородной поверхности в рамках теории переходного состояния может быть записана в виде [11]:

$$\frac{d\theta}{dt} = -v_0 F^* (1 - \theta) \exp\left(\frac{\mu - E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

где $v_0 = kT/h$ – частотный множитель; F^* – статистическая сумма адсорбированной молекулы, находящейся в переходном состоянии; θ – степень заполнения энергетически однородной поверхности; μ – химический потенциал адсорбированной фазы; E_a – энергия активации адсорбции; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; t – время; k – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка. Для того, чтобы получить скорость десорбции с неоднородной поверхностью, необходимо левую и правую части соотношения (1) умножить на функцию распределения адсорбционных центров по энергиям активации десорбции $\rho(E_d)$ и проинтегрировать по всему диапазону изменения энергии активации десорбции E_d . Так как химический потенциал адсорбированной фазы не зависит от E_d , т.е. от типа центров, то, при условии, что параметры F^* и E_a также не зависят от типа центров, интегрирование может быть выполнено явно. В результате получается выражение для скорости десорбции с неоднородной поверхности в виде функции от суммарной степени заполнения неоднородной поверхности и химического потенциала адсорбированной фазы:

$$\frac{d\theta_s}{dt} = -v_0 F^* (1 - \theta_s) \exp\left(\frac{\mu - E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

где θ_s – суммарная степень заполнения неоднородной поверхности.

Предположение о независимости статистической суммы F^* от типа центров является общепринятым. Предположение о независимости энергии активации адсорбции E_a от типа центров также правомерно. Довольно часто правомерным оказывается даже более сильное предположение о равенстве энергии активации адсорбции нулю. Это справедливо и для хемосорбционных систем [12, 13]. Таким образом, предположения, сделанные при выводе формулы (2), реалистичны, следовательно, эта формула может использоваться при изучении реальных адсорбционных систем.

Выражение (1) справедливо независимо от того, какое приближение используется для описания

латеральных взаимодействий между адсорбированными молекулами [11], следовательно, выражение (2) справедливо как в приближении среднего поля, так и в квазихимическом приближении. От вида приближения будет зависеть только выражение для химического потенциала адсорбированной фазы.

Последовательность вычислений при расчете ФРЦ предлагаемым методом будет следующей.

1. Интегрируя соотношение

$$d\theta_s/dt = -f(t), \quad (3)$$

находим зависимость степени заполнения поверхности от времени:

$$\theta_s(t) = \theta_s^0 - \int_{t_0}^t f(t)dt, \quad (4)$$

где $f(t)$ – экспериментальный ТПД-спектр, θ_s^0 – начальная степень заполнения поверхности.

2. Из формулы (2) с использованием выражений (3) и (4) находим зависимость химического потенциала адсорбированной фазы от времени:

$$\mu(t) = RT \ln \left(\frac{f(t)}{v_0 F^* (1 - \theta_s)} \right) + E_a. \quad (5)$$

3. Используя соотношение $T = T_0 + bt$, преобразуем зависимости $f(t)$, $\theta_s(t)$ и $\mu(t)$ в зависимости $f(T)$, $\theta_s(T)$ и $\mu(T)$. Здесь T_0 – температура в момент времени t_0 , b – скорость нагрева.

4. Каким-либо известным методом решаем линейное интегральное уравнение Фредгольма первого рода

$$\theta_s = \int_{E_1}^{E_2} \theta(\mu, T, E) \rho_1(E) dE, \quad (6)$$

где $E = E_d - E_a$ – энергия адсорбции; $\rho_1(E) = \rho(E + E_a)$ – функция распределения адсорбционных центров по энергиям адсорбции; E_1 и E_2 – пределы изменения энергии адсорбции. В качестве локальной изотермы адсорбции $\theta(\mu, T, E)$ в уравнении (6) может использоваться любая изотерма адсорбции, полученная в рамках решеточной модели. Если, например, используется изотерма Ленгмюра, то это уравнение приобретает следующий вид:

$$\theta_s = \int_{E_1}^{E_2} \frac{f(T) \exp[(E + E_a)/RT]}{K(1 - \theta_s) + f(T) \exp[(E + E_a)/RT]} \rho_1(E) dE, \quad (7)$$

где K ($K = v_0 F^*/F$) – предэкспоненциальный множитель константы скорости десорбции, F – статистическая сумма адсорбированной молекулы в основном состоянии.

Для того, чтобы при решении уравнения (6) в качестве локальной изотермы адсорбции можно было использовать не только полученные в рамках решеточной модели, но и другие, например, изотерму Хилла–де Бура, необходимо иметь формулу, аналогичную формуле (2), но справедливую и вне рамок решеточной модели. Такая формула для случая однородной поверхности приводится в [14, 15]:

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{kT}{h\lambda^2} S \exp\left(\frac{\mu}{RT}\right), \quad (8)$$

где S – коэффициент прилипания, который является функцией θ и T ; $\lambda = h/(2\pi mkT)^{0.5}$ – длина волны де Бройля. Формула (8) может быть получена путем приравнивания скоростей адсорбции и десорбции в состоянии равновесия и распространения полученного таким образом выражения для скорости десорбции на неравновесные состояния. Имеется в виду отсутствие равновесия между адсорбированной и газовой фазами. Равновесие между различными частями адсорбированной фазы должно сохраняться, иначе нельзя было бы использовать понятие химического потенциала адсорбированной фазы.

Точно таким же образом можно получить формулу для скорости десорбции с неоднородной поверхности:

$$\frac{d\theta_s}{dt} = -\frac{kT}{h\lambda^2} S \exp\left(\frac{\mu}{RT}\right). \quad (9)$$

В этом случае коэффициент прилипания должен рассматриваться как функция температуры и суммарной степени заполнения поверхности θ_s . При выводе формулы (9) не использовались никакие модели адсорбции и никакие теории скоростей элементарных процессов, поэтому ее область применимости шире области применимости формулы (2). Но при практическом использовании необходимо знать конкретный вид зависимости коэффициента прилипания от температуры и от степени заполнения поверхности. Эта зависимость, в принципе, может быть определена экспериментально. Если же соответствующие экспериментальные данные отсутствуют, то для коэффициента прилипания можно использовать полуэмпирическое выражение [16]:

$$S = (1 - \theta_s)^n \exp(-E_a/RT), \quad (10)$$

где n – параметр, который должен определяться из экспериментальных данных методом наименьших квадратов одновременно с ФРЦ и другими параметрами задачи.

Конкретное значение энергии активации адсорбции E_a при вычислении ФРЦ знать не требуется. Дело в том, что все используемые при решении уравнения (6) локальные изотермы адсорб-

ции не зависят от химического потенциала μ и энергии адсорбции E по отдельности, они зависят только от суммы $\mu + E$, а так как в рассматриваемом случае химический потенциал имеет вид (5), то оказывается, что энергия адсорбции и энергия активации адсорбции входят в изотерму адсорбции только в виде суммы $E + E_a$, т.е. локальная изотерма адсорбции зависит только от энергии активации десорбции (так как $E + E_a = E_d$). Следовательно, в уравнении (6) в качестве параметра, характеризующего тип центров, можно использовать не энергию адсорбции, а энергию активации десорбции, и вместо распределения по энергиям активации десорбции. Таким образом, энергия активации адсорбции исключается из рассмотрения. Далее в этой статье будем для простоты считать, что $E_a = 0$, и, следовательно, $E_d = E$.

Решение основного уравнения теории адсорбции (6) в рассматриваемом здесь случае будет иметь некоторые особенности. Это связано с тем, что из одного ТПД-спектра мы не можем определить степень заполнения поверхности как функцию химического потенциала при постоянной температуре. Мы можем определить ее только вдоль некоторой кривой на плоскости (μ, T) . Следовательно, методы решения уравнения (6), явно использующие тот факт, что исходные данные относятся к одной температуре, в данном случае применяться не могут. В частности, это относится к большинству аналитических решений. Исключение составляют только те аналитические решения, которые правильно описывают зависимость адсорбции не только от давления, но и от температуры, как, например, решение, предложенное в [17].

Расчетные формулы метода конденсационного приближения в рассматриваемом здесь случае несколько видоизменяются. Основное соотношение конденсационного приближения записывается следующим образом:

$$\theta_s(T) = \int_{E_c(T)}^{\infty} \rho(E) dE, \quad (11)$$

где $E_c(T)$ – энергия конденсации. Дифференцируя соотношение (11) по температуре, получаем

$$d\theta_s/dT = -\rho(E_c) dE_c/dT. \quad (12)$$

Из (12) с учетом (3) получаем выражение для ФРЦ:

$$\rho(E_c) = \frac{f(T) dT}{b dE_c}. \quad (13)$$

Зависимость энергии конденсации от температуры определяется, как обычно, из условия, чтобы $\theta(\mu, T, E) = 0.5$ при значении энергии адсорбции, равном энергии конденсации. Если в качестве локальной изотермы адсорбции используется изо-

терма Ленгмюра, то зависимость $E_c(T)$ имеет следующий вид:

$$E_c = -RT \ln(f(T)/K(1 - \theta_s)). \quad (14)$$

Производная dE_c/dT , фигурирующая в уравнении (13), может вычисляться путем численного дифференцирования выражения (14).

Наиболее эффективным методом решения уравнения (6) является метод регуляризации. В этом методе решение уравнения (6) сводится к нахождению минимума функции многих переменных

$$\Phi = \sum_i \left[\theta_s^i - \sum_j \theta(\mu^i, T^i, E^j) \rho^j H \right]^2 + \alpha \sum_j (\rho^j)^2 H. \quad (15)$$

Здесь θ_s^i – значение суммарной степени заполнения при значениях химического потенциала и температуры, равных μ^i и T^i соответственно; $\rho^j = \rho(E^j)$ – значения функции распределения при значениях энергии активации десорбции, равных E^j ; E^j – узлы квадратурной формулы; $H = E^{j+1} - E^j$ – расстояние между узлами квадратурной формулы; α – параметр регуляризации. Если в качестве оптимизируемых параметров рассматриваются только значения функции распределения ρ^j , то функция Φ является квадратичной функцией своих переменных, и поиск минимума может осуществляться эффективными методами квадратичной оптимизации [18]. Если в качестве оптимизируемых параметров кроме функции распределения рассматриваются также некоторые параметры, относительно которых функция Φ не является квадратичной, например, параметр K , то оптимизация по этим параметрам может осуществляться с помощью какого-либо метода нелинейной оптимизации. При этом оптимизация по параметрам ρ^j должна быть организована в виде внутреннего цикла, т.е. каждое вычисление значения функции Φ при заданных значениях нелинейных параметров, должно включать оптимизацию по параметрам ρ^j [12].

Тестирование предлагаемого метода определения ФРЦ проводили на данных по термодесорбции аммиака с цеолита ZSM-5 [19], воды с цеолита NaX и аммиака с цеолита HZSM-5 [12], а также аммиака с различных типов цеолитов [20]. В качестве локальной изотермы адсорбции в уравнении (6) использовали изотерму Ленгмюра. Экспериментальные термодесорбционные спектры перед их использованием аппроксимировали сплайном. Интеграл в формуле (4) вычисляли с высокой точностью для того, чтобы избежать появления на этом этапе дополнительной погрешности. Параметр регуляризации вычисляли методом, описанным в [10]. Проверку правильности полученных функций распределения осуществля-

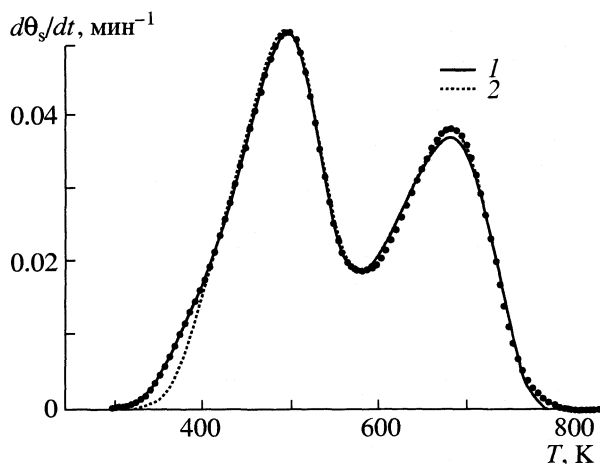


Рис. 1. Спектры термодесорбции аммиака с цеолита ZSM-5 при $b = 12$ К/мин; точки – экспериментальные данные, 1 и 2 – расчет с использованием (19) и (7) ($K = 8.3 \times 10^7$ мин⁻¹).

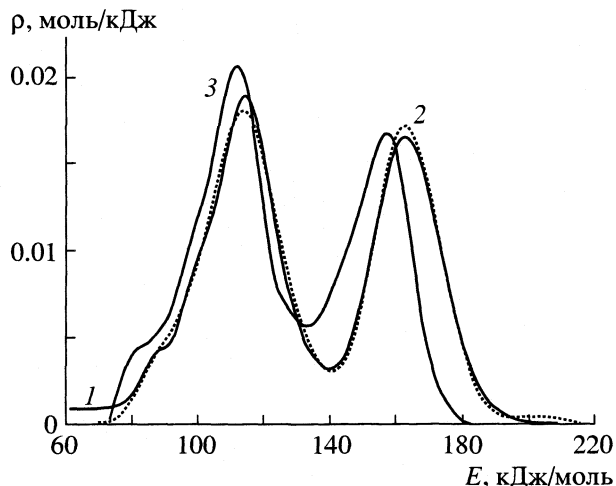


Рис. 2. Функции распределения, полученные на основе данных по термодесорбции аммиака с цеолита ZSM-5 в предположении о равновесном распределении адсорбированных молекул с использованием уравнений (19) и (7) (1 и 2 соответственно), а также в предположении об отсутствии поверхностной диффузии (3).

ли путем решения прямой задачи, т.е. путем интегрирования дифференциального уравнения

$$\frac{d\theta_s}{dt} = -K \int_{E_1}^{E_2} \theta(E) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \rho(E) dE \quad (16)$$

с начальным условием $\theta_s(0) = \theta_s^0$. Локальные степени заполнения $\theta(E)$, входящие в уравнение (16), находили из условия равновесия

$$\theta(E) = X \exp\left(\frac{E}{RT}\right) / \left[1 + X \exp\left(\frac{E}{RT}\right)\right], \quad (17)$$

при этом параметр X , характеризующий активность адсорбата, находили путем решения уравнения

$$\theta_s = \int_{E_1}^{E_2} \frac{X \exp(E/RT)}{1 + X \exp(E/RT)} \rho(E) dE. \quad (18)$$

Как показали предварительные расчеты, использование для вычисления функции распределения уравнения (7) приводит к тому, что разные части термодесорбционного спектра аппроксимируются с разной точностью. В качестве примера на рис. 1 показан спектр, полученный путем интегрирования уравнения (16) с использованием функции распределения, которая была получена в результате решения уравнения (7). Как видно, этот спектр хорошо согласуется с экспериментальным спектром при высоких температурах, но при низких температурах сильно отклоняется от него. Для того, чтобы добиться более равномерного распределения ошибки по длине спектра, мы преобразовали уравнение (7) следующим образом. Из обеих частей вычли единицу, а затем ум-

ножили его на функцию $1/(\theta_s - 1)$. В результате получили следующее уравнение:

$$1 = \int_{E_1}^{E_2} \frac{K}{K(1 - \theta_s) + f(T) \exp(E/RT)} \rho(E) dE. \quad (19)$$

При низких температурах, когда значение θ_s близко к единице, множитель $1/(\theta_s - 1)$ принимает большие по абсолютной величине значения, поэтому при переходе от уравнения (7) к уравнению (19) вес низкотемпературных данных в минимизируемой сумме (15) возрастает, и, следовательно, они должны описываться лучше. Как показывают расчеты, при использовании уравнения (19) заметной концентрации ошибки в какой-либо области спектра, как в случае с уравнением (7), не происходит.

На рис. 1 и 2 приведены результаты расчетов по термодесорбции аммиака с цеолита ZSM-5, а на рис. 3 и 4 – по термодесорбции аммиака с цеолита HZSM-5. В обоих этих случаях значения предэкспоненциального множителя не могут быть рассчитаны, так как имеются экспериментальные спектры, полученные только при одной скорости нагрева [12]. Поэтому в расчетах использовались значения K , приведенные в [19] и [12]. Как видно из рис. 1 и 4, расчетные спектры, полученные путем решения прямой задачи с использованием вычисленных функций распределения, хорошо согласуются с экспериментальными спектрами.

На рис. 5 и 6 приведены результаты расчетов по термодесорбции воды с цеолита NaX. В этом случае в качестве исходных данных использова-

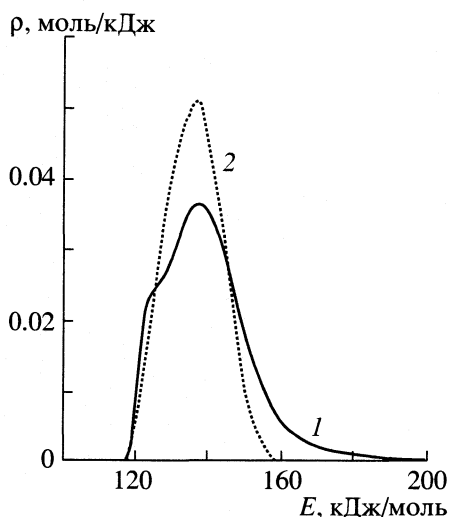


Рис. 3. Функции распределения, полученные на основе данных по термодесорбции аммиака с цеолита HZSM-5 в предположении о равновесном распределении адсорбированных молекул (1) и в предположении об отсутствии поверхностной диффузии [12] (2).

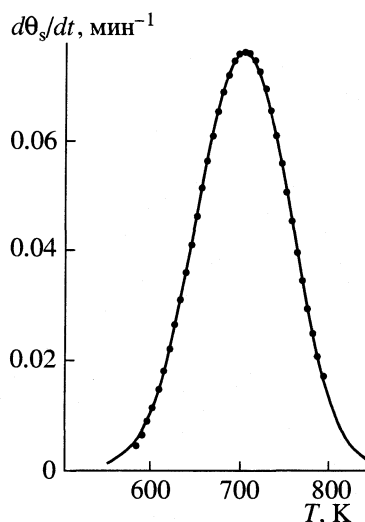


Рис. 4. Спектры термодесорбции аммиака с цеолита HZSM-5 при $b = 10$ К/мин, кривая – расчет ($K = 3 \times 10^9$ мин⁻¹), точки – экспериментальные данные.

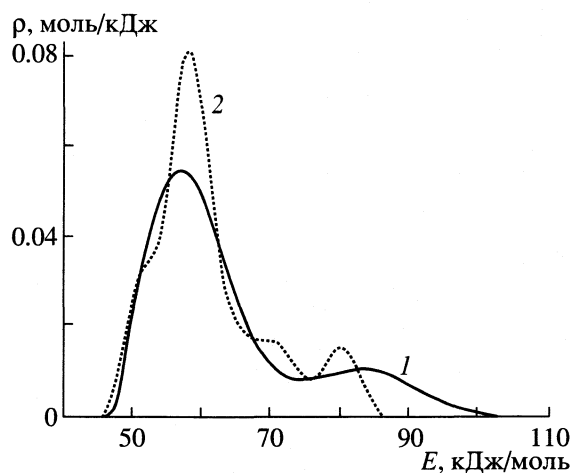


Рис. 5. Функции распределения, полученные на основе данных по термодесорбции воды с цеолита NaX; 1, 2 – см. рис. 3.

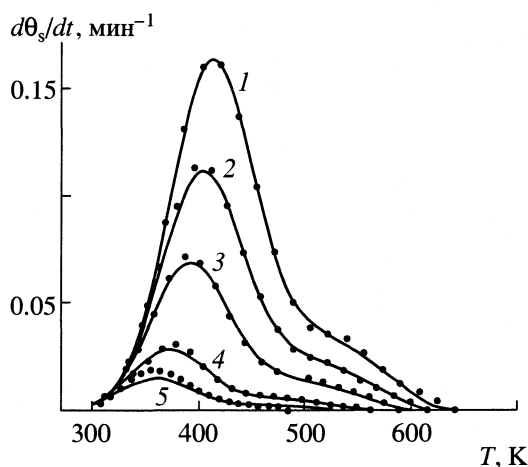


Рис. 6. Спектры термодесорбции воды с цеолита NaX при $b = 19.8$ (1), 13.2 (2), 7.8 (3), 3 (4) и 1.5 К/мин (5), кривые – расчет ($K = 1.1 \times 10^7$ мин), точки – экспериментальные данные.

лись термодесорбционные спектры, полученные при пяти различных скоростях нагрева. Вместе с ФРЦ рассчитывалось также оптимальное значение предэкспоненциального множителя. Было получено значение $K = 1.1 \times 10^7$ мин⁻¹, которое несколько отличается от полученного в [12] ($K = 2.5 \times 10^7$ мин⁻¹). В этом случае согласие между расчетными и экспериментальными спектрами хуже, чем когда в расчетах использовался только один спектр, но приблизительно такое же, какое было получено для этих экспериментальных данных в [12] в предположении об отсутствии поверхностной диффузии.

Сравнение функций распределения, полученных в предположении о равновесном распределении адсорбированных частиц с полученными в предположении об отсутствии перераспределения адсорбированных частиц, показывает, что первые всегда заходят дальше в область высоких энергий, и поэтому оказываются шире вторых. Это объясняется тем, что в первом случае адсорбированные частицы в ходе ТПД-эксперимента перетекают с центров с более высокой энергией на центры с более низкой энергией и десорбируются с этих центров при более низкой температуре. Поэтому тот же самый термодесорбционный спектр в случае равновесного распределения час-

тиц получается при более широком распределении, чем в случае отсутствия диффузии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carter G. // *Vacuum*. 1962. V. 12. P. 245.
2. Dondur V., Fidler D. // *Surf. Sci.* 1985. V. 150. P. 480.
3. Karge H.G., Dondur V. // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. P. 765.
4. Ющенко В.В., Ванегас К.Х., Романовский Б.В. // *Журн. физ. химии*. 1992. Т. 66. №4. С. 1034.
5. von Szombathely M., Brauer P., Jaroniec M. // *J. Comput. Chem.* 1992. V. 13. P. 17.
6. Hunger B., von Szombathely M., Hoffman J., Brauer P. // *J. Thermal Anal.* 1995. V. 44. P. 293.
7. Rudzinski W., Aharoni C. // *Langmuir*. 1997. V. 13. P. 1089.
8. Rudzinski W., Borowiecki T., Dominko A. et al. // *Polish J. Chem.* 1998. V. 72. P. 2103.
9. Rudzinski W., Borowiecki T., Dominko A., Panczyk T. // *Langmuir*. 1999. V. 15. P. 6386.
10. Шкилев В.П. // *Журн. физ. химии*. 1999. Т. 73. № 8. С. 1437.
11. Жданов В.П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности. Новосибирск: Наука, 1988. 320 с.
12. Koch K., Hunger B., Klepel O., Heuchel M. // *J. Catal.* 1997. V. 172. P. 187.
13. Hunger B., Klepel O., Kirschhock C. et al. // *Langmuir*. 1999. V. 15. P. 5937.
14. Kreuzer H.J., Payne S.H. // *Surf. Sci.* 1988. V. 200. P. L433.
15. Payne S.H., Kreuzer H.J. // *Ibid.* 1988. V. 205. P. 153.
16. Blomiley E.R., Seebauer E.G. // *Langmuir*. 1999. V. 15. P. 5970.
17. Shkilev V.P., Brei V.V. // *Ads. Sci. Technol.* 2001. V. 19. P. 475.
18. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990. 232 с.
19. Ющенко В.В. // *Журн. физ. химии*. 1997. Т. 71. № 4. С. 628.
20. Брей В.В., Бричка А.В., Чуйко А.А. // *Катализ и нефтехимия*. 1996. № 2. С. 60.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183+547.93

АДСОРБЦИЯ ЖЕЛЧНЫХ КИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ
ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА

© 2003 г. Н. Н. Власова, Л. А. Белякова, Л. П. Головкова, А. А. Свеженцова, Н. Г. Стукалина

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

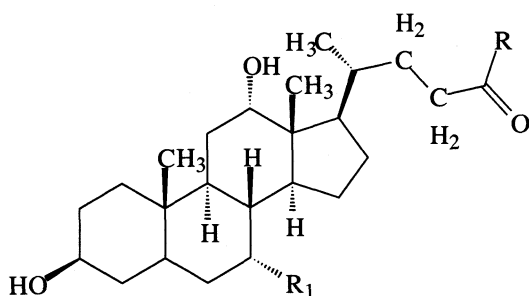
E-mail: v-bel@mail.kar.net

Поступила в редакцию 01.07.2002 г.

Изучена адсорбция некоторых желчных кислот на поверхности высокодисперсного кремнезема из водных растворов. Рассчитаны константы равновесия реакций образования адсорбционных комплексов с использованием диффузной модели двойного электрического слоя и программы GRFIT.

Исследование комплексообразования на поверхности дисперсных твердых тел представляет научный интерес с точки зрения выяснения механизма адсорбционных и химических процессов, протекающих на границе раздела поверхность–раствор. Комплексообразование различных катионов на поверхности гидроксированных кремнезёмов описано в литературе [1, 2]. Мы полагаем, что адсорбционные взаимодействия органических молекул с поверхностью гидроксированного кремнезема могут быть также рассмотрены с позиций комплексообразования на границе раздела твердое тело–жидкость.

В настоящей работе изучена адсорбция ряда желчных кислот (ЖК): холевой (HCA, R = OH, R₁ = OH), дезоксихолевой (HDCA, R = OH, R₁ = H), гликохолевой (HGCA, R = NHCH₂COOH, R₁ = OH) и таурохолевой (HTCA, R = NHCH₂CH₂SO₃H, R₁ = OH) из водных растворов на поверхности высокодисперсного кремнезема А-300



Желчные кислоты являются продуктом распада холестерина в живых организмах, и их адсорбция на поверхности высокодисперсного кремнезема может рассматриваться как вероятный способ выведения ЖК из организма. Характерной особенностью строения ЖК является наличие гидрофобного стероидного скелета и гидрофильной боковой цепи. Следует отметить, что даже такая незначительная разница в структуре, как

положение и наличие (или отсутствие) одной гидроксильной группы, приводит к существенным различиям растворимости, мицеллообразования, солюбилизации желчных кислот [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Желчные кислоты плохо растворимы в воде; поэтому навески ЖК, соответствующие концентрации 0.1 ммоль/л растворяли сначала в 1 мл этилового спирта при нагревании, затем добавляли 100 мл горячей воды и доводили объем раствора до 1 л. Таким образом были получены растворы ЖК с концентрацией на один–два порядка меньше критической концентрации мицеллообразования для всех изученных ЖК.

Адсорбцию желчных кислот изучали следующим образом: 10 мл раствора ЖК приводили в контакт с навеской адсорбента (0.05 г), устанавливали определенное значение pH в интервале от 2 до 8 путем прибавления небольшого количества кислоты HCl (или щелочи NaOH) и выдерживали полученные суспензии при перемешивании в течение 1 ч. Значения pH растворов периодически измеряли с помощью иономера ЭВ-74 и в случае существенного их отклонения от первоначальной величины pH доводили до нужного значения прибавлением раствора кислоты (или щелочи). После центрифугирования (2000 об/мин, 5 мин) суспензий кремнезема определяли концентрацию желчных кислот в равновесных растворах спектрофотометрически (спектрофотометр Спекорд М-40), как описано в работе [4]. Величины адсорбции желчных кислот определяли по разнице концентраций исходного и равновесного растворов.

В работе использовали непористый аморфный высокодисперсный кремнезем А-300 (Украина, г. Калуш). Константы равновесия реакций образования поверхностных комплексов желчных кислот с силанольными группами кремнезема рассчи-

таны с помощью программы GRFIT с использованием диффузной модели двойного электрического слоя.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все изученные желчные кислоты адсорбируются на поверхности высокодисперсного кремнезема. Зависимость адсорбции ЖК от рН представлена на рис. 1, из которого видно, что величина адсорбции желчных кислот уменьшается при повышении рН. При рН > 7 желчные кислоты практически не адсорбируются на поверхности кремнезема. Величины адсорбции ЖК в кислой области уменьшаются в ряду HDCA > HCA > HGCA > HTCA. В этом же ряду уменьшается гидрофобность желчных кислот и увеличивается их кислотность (табл. 1). Константы кислотной диссоциации ЖК определены нами с помощью рН-титрования. Константа диссоциации силанольных групп кремнезема – рК = 6.9 – рассчитана из данных потенциометрического титрования суспензии высокодисперсного кремнезема, как описано в [5].

Степень гидрофобности желчных кислот можно охарактеризовать величинами их растворимости в воде, а также константами распределения между неполярным растворителем (например, *n*-октанолом) и водой – lg P_{o/w} (табл. 1). Введение в молекулу холевой кислоты таких заместителей, как глицил и таурил, приводит к повышению растворимости ЖК и существенному уменьшению ее гидрофобности. Можно предположить, что движущей силой адсорбции желчных кислот является “гидрофобное выталкивание” [6] молекул из водных растворов. Адсорбция ЖК на поверхности кремнезема оказывается энергетически выгоднее их сольватации в водном растворе.

Адсорбционные взаимодействия между молекулами желчных кислот и силанольными группами высокодисперсного кремнезема были рассмотрены нами как реакции комплексообразования на поверхности. Возможные реакции были выбраны нами на основании сопоставления состава растворов ЖК и состояния силанольных групп поверхности кремнезема (нейтральные или отрицательно заряженные) в зависимости от рН. Диаграммы распределения кислотно-основных форм желчных кислот и состояния силанольных групп кремнезема представлены на рис. 2. Наибольшая адсорбция всех желчных кислот наблюдается в кислой области, где ЖК находятся преимущественно в молекулярной форме, а на поверхности кремнезема присутствуют недиссоциированные силанольные группы. Таким образом, наиболее вероятным является образование комплексов между силанольными группами поверхности ≡SiOH и молекулами желчных кислот HA по уравнению

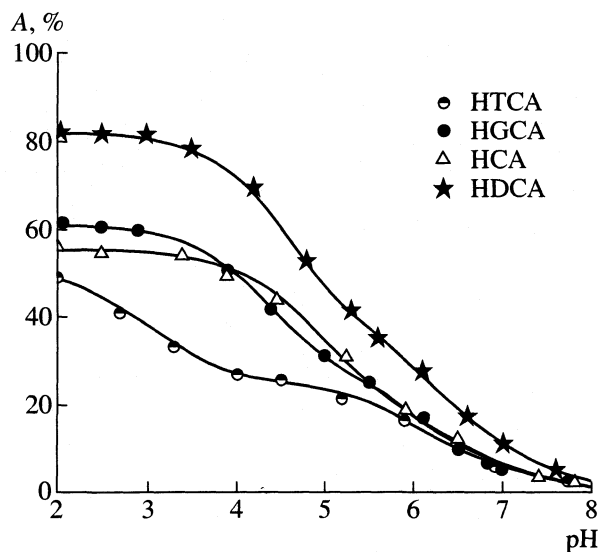


Рис. 1. Адсорбция желчных кислот на поверхности высокодисперсного кремнезема из водных растворов; c_{HA} = 0.1 ммоль/л, c_{SiO₂} = 5 г/л.

Однако для всех желчных кислот адсорбция наблюдается и при рН, когда в растворе уже преобладают анионы соответствующих ЖК: для самой сильной таурохолевой кислоты при рН > 3, для самой слабой дезоксихолевой – при рН > 6. Логично было предположить образование комплексов анионов желчных кислот с недиссоциированными группами поверхности



Действительно, наилучшее совпадение экспериментальных и рассчитанных зависимостей адсорбции ЖК от рН получено в предположении образования на поверхности кремнезема этих двух типов комплексов. Константы равновесия реакций (1), (2) образования поверхностных комплексов желчных кислот с силанольными группами кремнезема были рассчитаны с помощью программы GRFIT [7] с использованием диффузной модели двойного электрического слоя (DLM) [8]. Положения этой модели, которые были разработаны для описания адсорбции неорганических ио-

Таблица 1. Константы кислотной диссоциации (рК) и константы распределения (lg P_{o/w}) между *n*-октанолом и водой для изученных желчных кислот

Кислота	рК	lg P _{o/w}
HDCA	5.6	4.34–4.20
HCA	5.0	3.36–3.04
HGCA	4.0	2.28–1.89
HTCA	2.8	2.06–1.59

Примечание. Значения lg P_{o/w} взяты из базы данных ChemDraw.

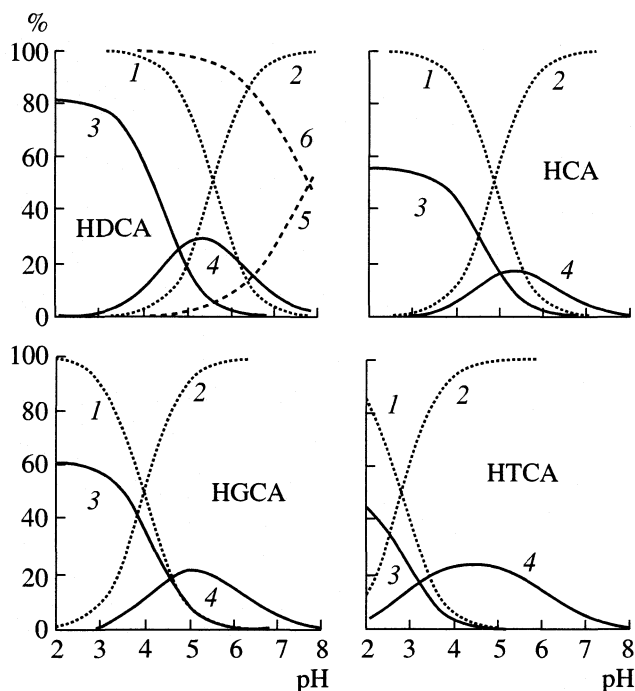


Рис. 2. Диаграммы распределения желчных кислот в растворе (1 – молекулярные формы ЖК, 2 – анионы ЖК) и их комплексов на поверхности кремнезема (3 – комплекс молекулярной формы желчной кислоты SiOH...HA, 4 – комплекс аниона желчной кислоты SiOH...A⁻), а также силанольных групп на поверхности кремнезема (5 – SiO⁻, 6 – SiOH).

нов, были позже с успехом применены для адсорбции органических соединений на поверхности различных оксидов [9, 10].

В настоящее время для описания адсорбции на поверхности оксидов успешно применяется несколько моделей комплексообразования [11]. Основная цель использования этих моделей – описание экспериментальных данных, полученных в широком интервале условий (рН, ионная сила раствора, концентрации адсорбата и адсорбента). Все они могут быть выражены одинаковыми уравнениями закона действующих масс и уравнениями материального баланса. Так, кислотно-основные равновесия на поверхности оксидов, в том числе и кремнезема, выражаются следующими уравнениями закона действующих масс:

$$K_+ = [\text{SOH}][\text{H}^+][\text{SOH}_2^+]^{-1} \exp(-F\Psi/RT), \quad (3)$$

$$K_- = [\text{SOH}][\text{SO}^-]^{-1}[\text{H}^+]^{-1} \exp(-F\Psi/RT), \quad (4)$$

где Ψ – электростатический потенциал главной плоскости адсорбции протонов, $[\text{SOH}]$ – концентрация поверхностных гидроксильных групп, K_+ и K_- – условные константы протонирования и диссоциации амфотерных гидроксильных групп, справедливые для данной ионной силы. Для кремнезема обычно определяется только константа диссо-

циации, поскольку протонирование силанольных групп возможно при очень низких значениях рН.

Существующие модели отличаются различным описанием двойного электрического слоя, образующегося на поверхности оксидов в водных растворах электролитов, а именно уравнением, связывающим электростатический потенциал поверхности и ее заряд, $\Psi = f(\sigma)$. Диффузная модель двойного электрического слоя рассматривает две плоскости на поверхности раздела фаз оксид–раствор электролита: плоскость поверхности для адсорбции протонов, гидроксильных групп и специфически адсорбирующихся веществ, и плоскость диффузного слоя, представляющего собой наименьшее расстояние для приближения противоположно заряженных ионов. Для уравнения заряд–потенциал применяется уравнение Гюи–Чепмена в диффузном слое

$$\sigma_d = -0.1174I^{1/2} sh(ze\Psi_0/2kT). \quad (5)$$

Электростатический потенциал на границе раздела плоскости адсорбции и диффузного слоя принимается равным поверхностному потенциалу. Эта модель была выбрана нами, поскольку она довольно проста при расчетах и применима при различных, в том числе и невысоких значениях ионной силы растворов.

Закономерное понижение адсорбции желчных кислот с ростом рН можно объяснить появлением и накоплением на поверхности диссоциированных силанольных групп, а в растворе – анионов ЖК. Взаимное отталкивание одноименно заряженных частиц уменьшает адсорбцию желчных кислот, причем для всех ЖК это понижение адсорбции наблюдается при одних и тех же значениях рН. Это свидетельствует о том, что процесс уменьшения адсорбции определяется скорее свойствами поверхности кремнезема, а не желчных кислот. Рассчитанные константы равновесия реакций комплексообразования на поверхности кремнезема приведены в табл. 2. Поскольку константа равновесия реакции (2) зависит от константы диссоциации соответствующей желчной кислоты, то для сравнения устойчивости комплексов с анионами ЖК мы рассчитали константу равновесия реакции, которая и представляет собой константу устойчивости анионного комплекса



Рассчитанные константы устойчивости анионных комплексов желчных кислот также представлены в табл. 2. Сравнение констант комплексообразования показывает, что устойчивость комплексов молекулярных форм ЖК на поверхности кремнезема А-300 соответствует ряду уменьшения гидрофобности кислот от дезоксихолевой до таурохолевой, в то время как устойчивость анионных комплексов всех желчных кислот примерно одинакова по величине.

Таблица 2. Константы равновесия реакций комплексообразования ($\lg K$) желчных кислот на поверхности высокодисперсного кремнезема

Реакция	$\lg K (\pm 0.08)$			
	HDCA	HCA	HGCA	HTCA
$\equiv\text{SiOH} + \text{HA} \rightleftharpoons \equiv\text{SiOH}\dots\text{HA}$	3.05	2.81	2.71	2.63
$\equiv\text{SiOH} + \text{HA} \rightleftharpoons \equiv\text{SiOH}\dots\text{A}^- + \text{H}^+$	-3.47	-2.84	-1.80	-0.65
$\equiv\text{SiOH} + \text{A}^- \rightleftharpoons \equiv\text{SiOH}\dots\text{A}^-$	2.13	2.16	2.20	2.15

На рис. 2 представлены рассчитанные диаграммы распределения комплексов различных ЖК с поверхностью кремнезема в зависимости от pH. Анализ диаграмм распределения показывает, что для дезоксихолевой кислоты, наиболее гидрофобной и слабой, основной вклад в адсорбцию дает комплекс с молекулярной формой ЖК, а вклад комплекса с анионом существенно меньше. Для таурохолевой кислоты, наименее гидрофобной и наиболее сильной, напротив, даже в кислой области преимущественно образуется поверхностный комплекс с анионом.

Адсорбция желчных кислот на поверхности высокодисперсного кремнезема была изучена при невысокой (близкой к нулю) ионной силе растворов. Для исследования влияния ионной силы раствора мы изучили адсорбцию гликохолевой кислоты из 0.1 М раствора NaCl. Оказалось, что величина адсорбции ЖК практически не зависит от ионной силы раствора. Этот факт может служить дополнительным доказательством того, что адсорбционные взаимодействия в системе кремнезем–раствор желчной кислоты определяются образованием водородных связей между силанольными группами поверхности кремнезема и функциональными группами молекул ЖК.

Таким образом, движущей силой адсорбции желчных кислот на поверхности высокодисперсного кремнезема является гидрофобность ЖК. Основной вклад в адсорбцию ЖК вносит образование комплексов между силанольными группами поверхности и функциональными группами

желчных кислот. Однако при pH > 5–6, когда поверхность кремнезема несет значительный отрицательный заряд, отталкивание одноименно заряженных частиц приводит к снижению адсорбции желчных кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schindler P.W., Furst B., Dick R., Wolf P.U. // J. Colloid Interface Sci. 1976. V. 55. № 2. P. 469.
2. Schlapfer C.-W., Vlasova N.N., Svezhentsova A.A. // Ibid. 2001. V. 235. № 2. P. 325.
3. Sugihara G., Shigematsu D.-S., Nagadome S. et al. // Langmuir. 2000. V. 16. № 7. P. 1825.
4. Punammu П.О., Попова Р.А., Каган Т.Б., Бехтерева З.А. // Вопросы мед. химии. 1969. Т. 15. № 5. С. 630.
5. Schindler P.W. // Rev. Mineralogy. 1990. V. 23. P. 285.
6. Vlasova N.N. // Colloids and Surfaces: A. 2000. V. 163. № 1. P. 125.
7. Ludwig Chr., GRFIT, a Program for Solving Speciation Problems, Evaluation of Equilibrium Constants, Concentrations and Other Physical Parameters, Internal Report of University of Berne, 1992.
8. Stumm W., Huang C.P., Jenkins S.R. // Croat. Chem. Acta. 1970. V. 42. P. 223.
9. Stone A.T., Torrents A., Smolen J. et al. // Environ. Sci. Technol. 1993. V. 27. № 5. P. 895.
10. Martin S.T., Kesselman J.M., Park D.S. et al. // Ibid. 1996. V. 30. № 10. P. 2535.
11. Lützenkirchen J. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. N. Y.: Marcel Dekker Inc. 2001.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.11

МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ РАЗЛИЧНЫМИ ИОННЫМИ ФОРМАМИ
КАРБОКСИЛЬНОГО КАТИОНИТА

© 2003 г. П. Ю. Колобов*, В. Д. Копылова**, А. Н. Амелин*

*Воронежская государственная академия

**Московский университет потребительской кооперации

Поступила в редакцию 08.07.2002 г.

Микрокалориметрическим методом исследован процесс сорбции ионов переходных металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}) на депротонированной (натриевой) форме карбоксильного катионита КБ-2э-16. Влияние природы противоиона фиксированных групп изучено на образцах того же катионита в водородной, натриевой и калиевой формах. Определены энтальпии данных процессов, выявлены различия в термокинетике в зависимости от ионной формы катионита.

Карбоксильные катиониты находят широкое применение при очистке сточных вод [1], выделении физиологически активных веществ [2]), их комплексные формы являются катализаторами различных процессов [3]. Представляет интерес исследование кинетики и механизма сорбции ионов переходных металлов различными ионными формами карбоксильных катионитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил карбоксильный катионит КБ-2э-16, полученный сополимеризацией метилакрилата с дивиниловым эфиром диэтиленгликоля и переведенный в протонированную (H^+) и солевые формы (Na^+ и K^+) по соответствующим методикам [4].

Тепловые эффекты сорбции ионов меди (II) карбоксильным катионитом определяли на микрокалориметре МИД-200. Принцип действия подобного прибора описан в работе [5]. Погрешность калориметрических измерений не превышала 2%. Методика микрокалориметрических измерений заключалась в следующем: в калориметрическую ячейку заливали 50 см^3 раствора соли металла (II) с концентрацией 0.1 моль/дм^3 . В лодочку, свободно плавающую на поверхности раствора, помещали навеску ионита (0.2 г), залитого 2 см^3 воды для набухания. Затем ячейку закрывали герметичной крышкой и термостатировали в течение 12 ч. После этого раствор соли и ионит смешивали и регистрировали зависимости интенсивности тепловыделения от времени (термокинетические кривые). Концентрацию ионов металла (II) определяли трилонометрическим методом [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе [7] было показано, что тепловой эффект сорбции на комплексообразующих ионитах является суммарной величиной, которую можно представить уравнением:

$$\Delta H_c = \Delta H_{\text{к.с}} + \Delta H_{\text{дег}} + \Delta H_{\text{д}} + \Delta H_{\text{вяз}}$$

где $\Delta H_{\text{к.с}}$ – вклад образования ионно-координационной связи; $\Delta H_{\text{дег}}$ – дегидратации функциональных групп и ионов металла-комплексообразователя; $\Delta H_{\text{д}}$ – энергетические затраты системы, связанные с изменением конформационного набора полимерных цепей ионита; $\Delta H_{\text{вяз}}$ – энергетические затраты системы, связанные с преодолением сопротивления, которое оказывает ионит диффузии катионов металла-комплексообразователя вследствие увеличения “вязкости” в фазе ионита по сравнению с раствором.

Как показывают экспериментальные данные (табл. 1 и 2), процесс сорбции ионов переходных металлов депротонированной формой катионита КБ-2э-16 (Na^+ - и K^+ -формы) является эндотермическим.

На рис. 1 представлены термокинетические кривые сорбции ионов переходных металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}) на депротонированной форме катионита КБ-2э-16. Интенсивность процесса теплопо-

Таблица 1. Энергия (W_{max} , мВт), время (t , мин), энтальпия (ΔH_c , кДж/моль) и сорбция (CE , ммоль/г) ионов переходных металлов Na^+ -формой катионита КБ-2э-16

Ион	W_{max}	t	ΔH_c	CE
Cu^{2+}	0.208	333.3	3.68	3.39
Ni^{2+}	0.200	343.3	3.03	3.50
Mn^{2+}	0.291	400.0	3.83	3.50

глошения возрастает в ряду $Ni^{2+} < Cu^{2+} < Mn^{2+}$. Наибольшее значение W_{max} наблюдается для процесса сорбции ионов Mn^{2+} . Максимум теплопоглощения для кривой сорбции ионов Mn^{2+} наблюдается при $t = 15$ мин, для Ni^{2+} – при $t = 16.6$ мин, для Cu^{2+} – при $t = 23.3$ мин.

В табл. 2 приводятся экспериментальные данные процесса сорбции ионов меди (II) катионитом КБ-2э-16 в депротонированной (Na^+ и K^+) и протонированной (H^+) формах. Сорбция ионов меди (II) протонированной формой представляется двухстадийным знакопеременным процессом (рис. 2), суммарный эффект которого также является эндотермическим. Первая стадия сопровождается выделением тепла и продолжается 45 мин, вторая стадия продолжается 115 мин и сопровождается поглощением тепла. Общая сорбционная емкость протонированной формы катионита по ионам меди (II) в 2 раза меньше, чем депротонированной (Na^+) формы катионита. На протонированной форме процесс сорбции завершается в ~2 раза быстрее, чем на депротонированной форме (162 и 333 мин соответственно) несмотря на то, что набухаемость депротонированной (Na^+ , K^+) формы катионита в 2–3 раза больше протонированной (H^+).

Экзотермичность стадии, вероятно, объясняется тем, что в первый момент времени преобладает сорбция за счет координации ионов меди (II) с кислородом функциональных групп, расположенных на поверхности. По мере диффузии ионов металла в гранулу величины ΔH_d и $\Delta H_{вяз}$ возрастают и, как следствие, наблюдаются резкое уменьшение экзоэффекта и изменение знака термоэффекта. Через 1.5 мин отмечается максимум экзоэффекта, а затем его быстрое убывание.

Эндотермичность стадии II обуславливается тем, что энергетические затраты системы при сорбции ионов меди (II) (ΔH_d и $\Delta H_{вяз}$) увеличива-

Таблица 2. Энергия (W_{max} , мВт), время (t , мин), энтальпия (ΔH_c , кДж/моль) и сорбция (CE , ммоль/г) ионов меди (II) в зависимости от ионной формы катионита

Форма	W_{max}	t	ΔH_c	CE
Na^+	0.208	333.3	3.68	3.39
K^+	0.132	333.3	2.89	3.05
H^+ (I)	-0.017	2	-1.149	1.3
H^+ (II)	0.002	160	2.212	0.39
Процесс в целом	-	162	1.053	1.7

ются по сравнению с тепловым эффектом образования координационной связи ($\Delta H_{к.с}$). Процесс в целом на протонированной форме протекает быстрее (165 мин), чем на депротонированной форме.

Зависимости интенсивности теплопоглощения процесса сорбции ионов меди (II) депротонированными формами катионита КБ-2э-16 (Na^+ - и K^+ -формы) представлены на рис. 3. Достижение максимума на обеих кривых происходит практически одновременно (при $t = 23$ мин). Переход от натриевой к калиевой форме также не влияет на длительность процесса (~5 ч). Однако величина ΔH_c для калиевой формы КБ-2э-16 меньше, чем для Na^+ -формы (см. таблицу).

Карбоксильные группы катионита связываются с ионами щелочных металлов поляризационным и кулоновским взаимодействиями. Более того, отмечается определенное сродство карбоксильных катионитов к ионам щелочных металлов, которое изменяется в ряду: $Na^+ > K^+ > Rb^+$ [8]. Поэтому при уменьшении кристаллографического радиуса (от Na^+ к K^+) отмечается снижение теплового эффекта. Также известно, что при увеличении энергии взаимодействия катионов с функци-

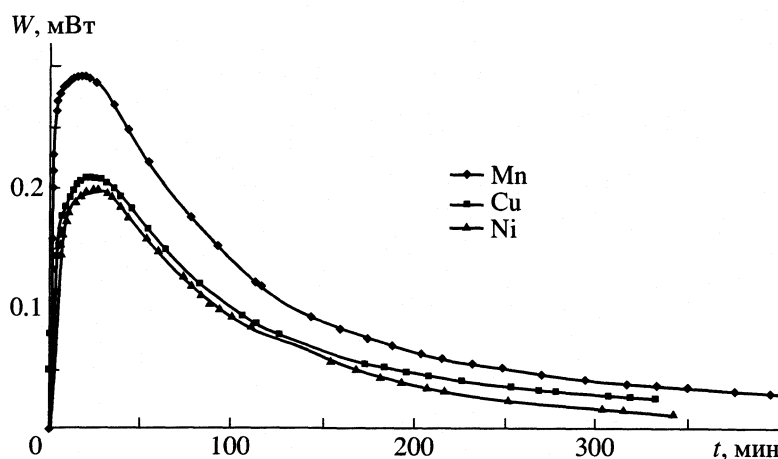


Рис. 1. Термокинетика процессов сорбции ионов переходных металлов Na^+ -формой катионита.

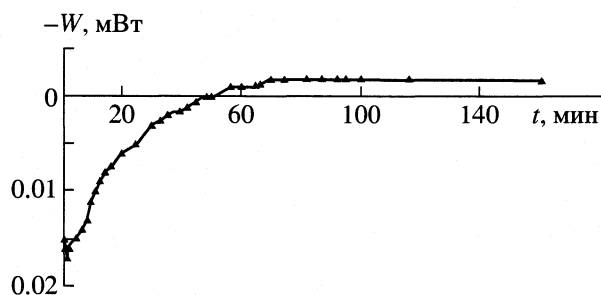


Рис. 2. Термокинетика процессов сорбции ионов меди (II) протонированной формой катионита.

ональными группами ионита одновременно растет и влияние гидратационных эффектов, поскольку при этом происходит большая дегидратация [9]. Это означает, что влияние такой составляющей как $\Delta H_{\text{дег}}$ для натриевой формы будет больше, чем для калиевой ($-\Delta H_{\text{гидр}} = 760.61, 844.2$ и 2975.6 кДж/моль для K^+ , Na^+ и Cu^{2+} -форм соответственно) [10].

Изучение кинетики сорбции ионов меди (II) депротонированными формами катионита КБ-2э методом ограниченного объема показало, что процесс сорбции завершается при $t = 2$ ч, а теплопоглощение наблюдается в течение 3 ч [11]. Интенсивность теплопоглощения в этот период значительно ниже и объясняется изменением состава координационных центров. Если в начальный период процесса сорбции в фазе катионита образуются координационные центры, включающие одну, максимум две карбоксильные группы в первой координационной сфере ионов меди (II), то со временем насыщенность первой координационной сферы ионов меди (II) карбоксильными группами возрастает, и к окончанию теплопоглощения она практически полностью насыщается карбоксильными группами катионита ($[\text{Cu}(\text{COO}^-)_2]$ и даже $[\text{Cu}(\text{COO}^-)_3]^-$). Этот процесс сопровождается изменением конформационного набора полимерной сетки катионита, который обуславливает теплопоглощение. Увеличение числа карбоксильных групп катионита в первой координационной сфере ионов меди (II) после окончания процесса сорбции было доказано Г.П. Вишневецкой с соотр. методом ЭПР [12].

Для процесса сорбции ионов переходных металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}) можно отметить следующее: эндотермичность процесса сорбции увеличивается с ростом кристаллографического радиуса. Сорбционная емкость катионита КБ-2э-16 также

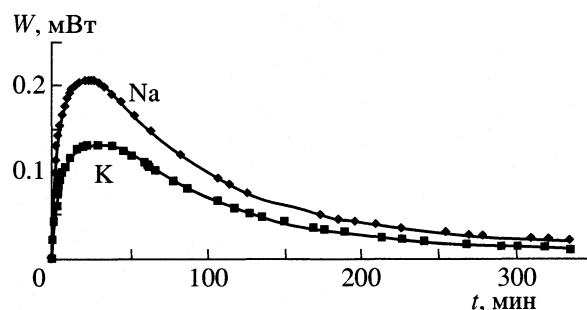


Рис. 3. Термокинетика процессов сорбции ионов меди (II) депротонированными формами катионита КБ-2э-16.

увеличивается в ряду $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$, и в такой же последовательности растут энергетические затраты, связанные с процессами дегидратации, диффузии в зерно катионита и изменением конформационного набора полимерной матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ионообменные методы очистки веществ / Под ред. Г.А. Чикина, О.Н. Мягкого. Воронеж: ВГУ, 1984. 372 с.
2. Шатаева Л.К., Кузнецова А.Н., Елькин Э.Г. Карбоксильные иониты в биологии. Л.: Наука, 1979. 286 с.
3. Копылова В.Д., Астанина А.Н. Ионитные комплексы в катализе. М.: Химия, 1987. 192 с.
4. Полянский Н.Г. и др. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
5. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М., 1963. 477 с.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Л.: Химия, 1966. 976 с.
7. Копылова В.Д., Вальдман А.И., Вальдман Д.И. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 11. С. 3007.
8. Некряч Е.Ф., Самченко З.А., Куриленко О.Д. // Укр. хим. журн. 1975. № 10. С. 814.
9. Некряч Е.Ф., Самченко З.А., Куриленко О.Д. // Там же. 1975. № 10. С. 1042.
10. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
11. Копылова В.Д., Вальдман А.И., Вальдман Д.И., Портных Н.В. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 67. № 7. С. 1539.
12. Вишневецкая Г.П., Сафин Р.Ш., Фролова Е.Н., Копылова В.Д. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3. С. 1052.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАЛИКСАРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ
С РАСТВОРАМИ ГИДРОКСИДА АММОНИЯ

© 2003 г. Е. В. Остапова, О. Г. Альтшулер, Л. А. Сапожникова, Г. Н. Альтшулер

Российская академия наук, Сибирское отделение,

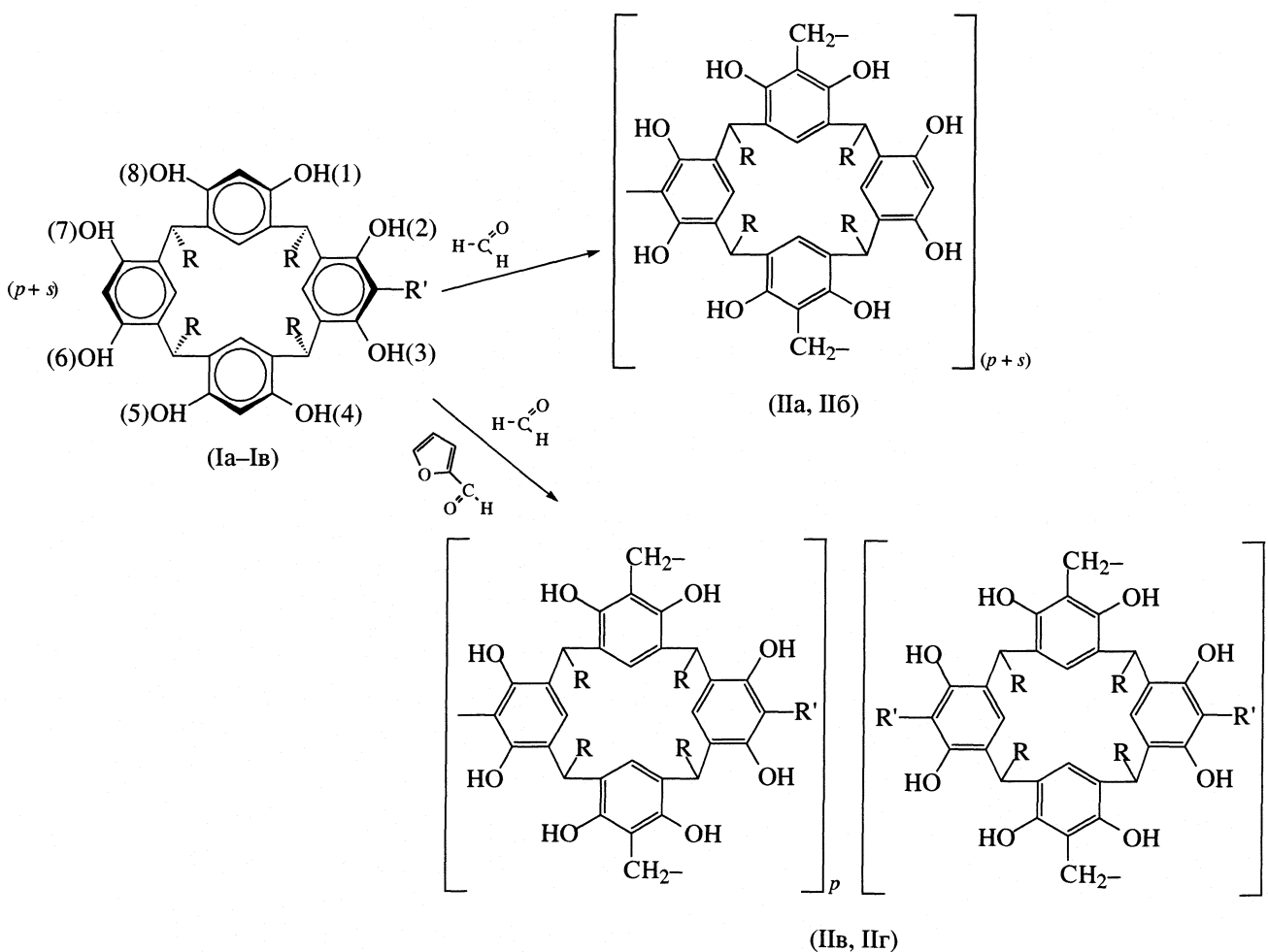
Институт угля и углехимии, Кемерово

Поступила в редакцию 09.07.2002 г.

На основании изучения равновесных составов и квантово-химического моделирования с использованием метода MNDO/PM3 изучено взаимодействие каликсаренсодержащих сетчатых полимеров с растворами гидроксида аммония. Определена ионообменная емкость полимеров по катионам аммония. Рассчитаны константы равновесия в системах водный раствор гидроксида аммония – каликсаренсодержащий полимер. Показано, что введение фурильного заместителя в макроцикл увеличивает сродство каликсаренсодержащего полимера к катионам аммония.

Способность каликсаренов вступать в комплексообразующие стереоэлектронные взаимодействия с субстратами позволяет рассматривать их в качестве платформ для конструирования биомиметических систем [1]. В частности для моделирования и изучения процессов, протекающих в живой природе с уча-

стием эндогенных аминов и аминокислот, представляет интерес исследование взаимодействий катионов аммония с каликсаренами, иммобилизованными в полимерной фазе. Нами синтезированы сетчатые полимеры (II), содержащие в структуре элементарного звена каликсрезорцинареновые макроциклы:

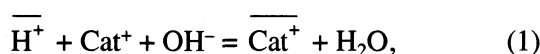


R = CH₃ (Ia, Ib, IIa, IIb), C₆H₅ (Iб, IIб, IIr); R' = H (Ia, Iб, IIa, IIб), CH(OH)Fur (Ib, IIb, IIr)

Таблица 1. Динамическая ионообменная емкость каликсаренсодержащих полимеров ± 0.2 моль/кг

Сорбируемый катион	IIa	IIб	IIв	IIг
Na ⁺	5.0	3.8	3.8	3.4
NH ₄ ⁺	3.6	2.2	3.9	3.3

Ранее [2] показано, что каликсаренсодержащие полимеры II вступают в реакцию обмена протонов резорциновых OH-групп на однозарядные катионы из слабощелочных водных растворов по реакции



где черта над символом означает принадлежность к полимерной фазе.

В данной работе рассмотрено взаимодействие сетчатых полимеров II с растворами гидроксида аммония.

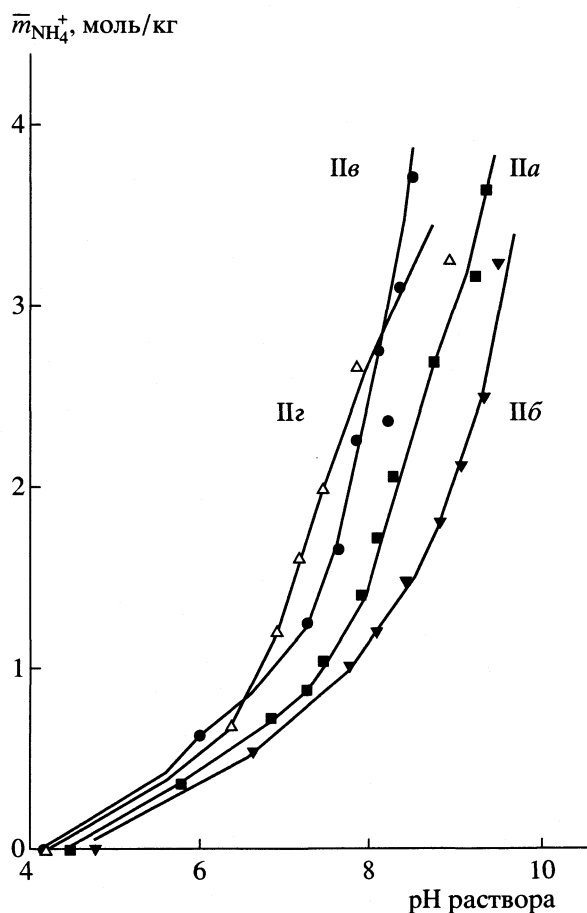


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования полимеров II гидроксидами аммония. Кривая IIб построена по данным [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение Ia в *цис*-конформации получали по методике [3]. Для идентификации соединения Ia проводили синтез его ацетата действием избытка уксусного ангидрида в присутствии пиридина. Свойства полученного ацетата соответствовали литературным данным [4]. Соединение Ib получали конденсацией резорцина с бензальдегидом [5]. Температура плавления и ИК-спектр Ib и его ацетата соответствовали данным [5]. Полимеры IIa и IIб синтезировали резольной поликонденсацией соединений Ia или Ib с формальдегидом [2] по приведенной схеме. Полимеры IIв и IIг получали каталитической резольной поликонденсацией формальдегида с продуктами взаимодействия Ia или Ib с фуфуролом [2].

Определение динамической ионообменной емкости и потенциометрическое титрование полимеров проводили по методике, описанной ранее [6]. Величину ионообменной емкости полимера относили к 1 кг полимера в H-форме, высушенного при 105°C до постоянной массы. Во всех опытах количество сорбированных полимером катионов аммония совпадало с количеством десорбированных протонов. Данные по сорбции и десорбции катионов аммония совпадали. Концентрацию катионов аммония в растворе определяли формальдегидным методом [7]. Средние ионные моляльные коэффициенты активности и активность воды в растворах хлорида аммония рассчитывали по данным [8]. Экспериментальные данные приведены в табл. 1 и на рис. 1. Для квантово-химических расчетов использовали комплекс программ МОРАС 3.5.1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных материального баланса при сорбции катионов аммония из водных растворов следует, что полимеры II, содержащие в своей структуре каликсрезорцинареновые фрагменты, вступают в “стехиометрическое” ионообменное взаимодействие с гидроксидом аммония по реакции (1), причем ионообменная емкость полимеров IIa и IIб по катионам аммония (табл. 1) меньше, а полимеров IIв и IIг равна емкости по катионам натрия (полной динамической ионообменной емкости).

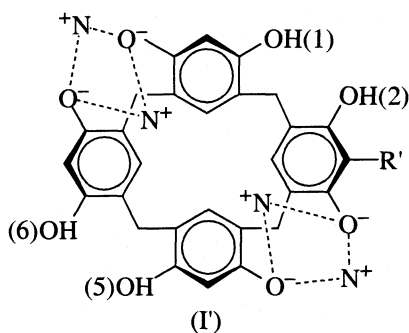
На рис. 1 приведены кривые потенциометрического титрования каликсрезорцинареновых полимеров водными растворами гидроксида аммония. Кривые титрования IIв и IIг смещены в более кислую область по сравнению с кривыми титрования IIа и IIб. При одинаковой концентрации гидроксида аммония в равновесных растворах содержание катионов аммония в полимерах IIв и IIг выше. Следовательно, к катионам аммония большее сродство проявляют полимеры, содержащие фурилпроизводные каликсрезорцинаренов.

На основании экспериментальных данных по сорбции катионов аммония из щелочных растворов, содержащих NH₄Cl, были рассчитаны значения логарифмов констант равновесия (1)

$$\lg K = \lg \frac{\bar{m}_{\text{NH}_4^+}}{m_{\text{H}^+}} - \lg(m_{\text{NH}_4^+} \gamma_{\pm}) + \lg a_w + 14 - \text{pH},$$

где \bar{m}_i и m_i – моляльность компонента в полимерной фазе и растворе соответственно, моль/кг; γ_{\pm} – средний ионный моляльный коэффициент активности электролита; a_w – активность воды. Полученные значения $\lg K$ приведены на рис. 2.

Из данных рис. 2 видно, что парциальная молярная энергия Гиббса ($\Delta \bar{G} = -RT \ln K$) процесса (1) линейно зависит от состава полимера (коэффициенты линейной корреляции равны 0.95), причем энергия взаимодействия Пв, содержащего фурилкаликсрезорцинарен, во всем интервале составов меньше $\Delta \bar{G}$ взаимодействия Па со щелочными растворами аммония. Поскольку рассматривается равновесие изоморфных полимеров с растворами одного и того же электролита, то различное сродство Па–Пг к катионам аммония может быть обусловлено особенностями взаимодействия NH₄⁺ с функциональными группами полимерной фазы. Для оценки этих особенностей был выполнен квантово-химический расчет стандартной энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$) каликсрезорцинарена Ia, его фурилпроизводного Ib, а также соединений, получающихся при замещении катионами аммония от одного до четырех подвижных протонов резорциновых ОН-групп в Ia, Ib:



В табл. 2 приведены величины $\Delta_f H^\circ$, отвечающие структурам с минимальными значениями энтальпии образования. На рис. 3 представлена минимизированная по $\Delta_f H^\circ$ структура соединения I', полученного замещением четырех протонов в Ib на катионы аммония. Оказалось, что во всех солях катионы аммония находятся на поверхности, проходящей через кислородные атомы С-каликс[4]резорцинаренов. При замещении одного протона в Ib возможно образование восьми структур соли с различными теплотами образования. Минималь-

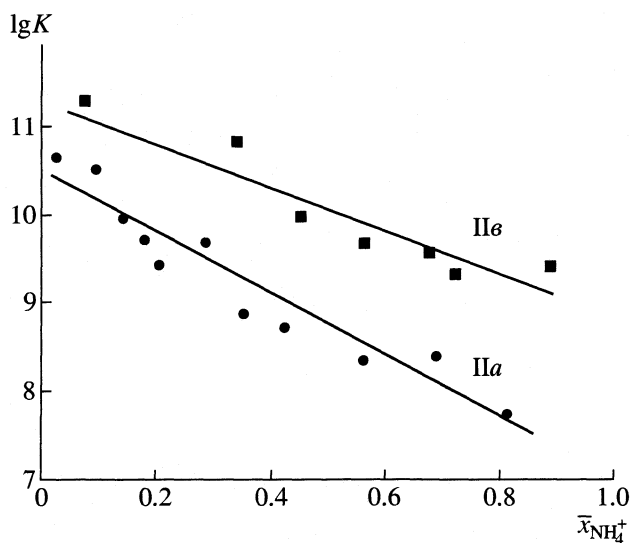


Рис. 2. Зависимости константы равновесия (1) от молярной доли катионов аммония в полимере П.

ную энтальпию образования имеет структура, в которой на NH₄⁺ обменивается протон Н3 гидроксигруппы аренового кольца, содержащего фурилный заместитель.

При замещении одного протона Ia образуется четыре структуры соли, имеющие разные теплоты образования. Минимальную теплоту образования имеет соединение, получающееся при замещении Н3. Следующий катион аммония замещает Н4 как в Ib, так и в Ia. В результате этого формируются структуры, в которых два атома азота катионов аммония и два ближайших отрицательно заряженных енолятных атома кислорода, принадлежащих к соседним резорциновым фрагментам, образуют ассоциаты в виде стилизованных ромбов. При дальнейшем обмене наиболее устойчивые соединения образуются, когда третий и четвертый катионы аммония замещают протоны Н7 и Н8. В минимизированных по энергии структурах соединений I формируются по два ромба, максимально удаленных друг от друга. Структура макроциклов в солях I', содержащих по четыре катиона аммония, практически не отличается от структуры макроциклов Ia и Ib в *цис*-конформации. В этой связи обмен четырех протонов на катионы аммония не требует больших затрат на конформационные изменения структуры макроцикла. Оба ромба, сформированные на базе Ia, имеют одинаковые параметры. Ромб, сформированный с участием фурилзамещенного резорцинового фрагмента, имеет меньшие расстояния N–O по сравнению с соответствующими расстояниями в ромбах, сформированных без участия фурилзамещенных резорцинов. Уменьшение расстояния между разноименно заряженными частицами

Таблица 2. Энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$, кДж/моль) каликсрезорцинаренов Ia и Ib (LH_4) и соединений, образующихся в результате обмена протонов гидроксигрупп Ia и Ib на катионы аммония ($LH_{4-n}^{n-} (NH_4^+)_n$), рассчитанные методом MNDO/PM3; изменение энтальпии (ΔH_n° , кДж/моль) для процесса (2) при 298 К

Соединение	$-\Delta_f H^\circ$	n	$-\Delta H_n^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	n	$-\Delta H_n^\circ$
	$LH_4 = \text{Ia}$			$LH_4 = \text{Ib}$		
LH_4	1210			1379		
$LH_3^-(NH_4^+)$	1166	1	748	1371	1	784
$LH_2^{2-}(NH_4^+)_2$	1167	2	1541	1353	2	1558
$LH^{3-}(NH_4^+)_3$	1130	3	2297	1332	3	2330
$L^{4-}(NH_4^+)_4$	1129	4	3088	1317	4	3107

Примечание. Для расчета ΔH_n° использовали значения $\Delta_f H^\circ = 642, -73.2, -223.4$ кДж/моль для NH_4^+, OH^-, H_2O соответственно, полученные методом MNDO/PM3.

должно приводить к понижению энергии системы в целом.

Мы рассмотрели изменение энтальпии (ΔH_n°) процесса ионного обмена в вакууме



моделирующего реакцию (1) с учетом строения элементарного звена полимеров.

Здесь LH_4 – каликсрезорцинарены Ia и Ib; $LH_{4-n}^{n-}(NH_4^+)_n$ – соединения, образующиеся в результате обмена протонов гидроксигрупп Ia и Ib на катионы аммония; n – целое число, $n < 4$ в связи с существенными различиями в значениях констант ионизации OH-групп резорцина ($pK_{a1} = 9.15$, $pK_{a2} = 11.33$ [10]). Величины ΔH_n° (табл. 2) рассчитывали по вычисленным методом MNDO/PM3

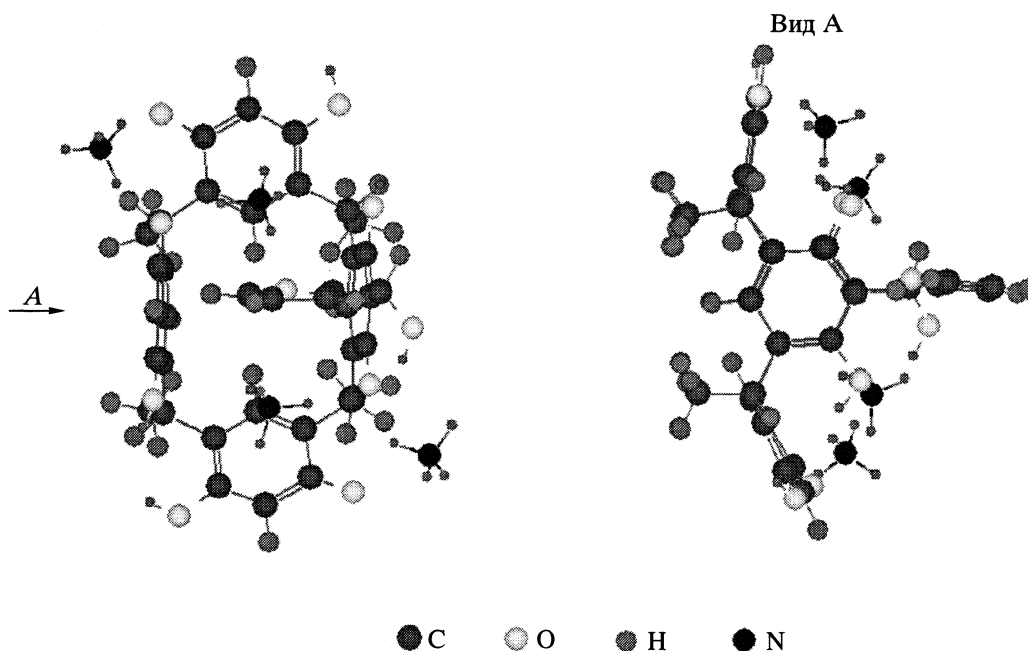


Рис. 3. Оптимизированная методом PM3 структура соли, полученной замещением катионами аммония четырех протонов в Ib.

теплотам образования соединений, участвующих в процессе (2).

Из данных табл. 2 видно, что процесс (2) сопровождается уменьшением энтальпии. Для ΔH энтальпия обмена протонов на катионы аммония во всем исследованном интервале составов меньше, чем для Ia. Таким образом, введение фурил-ного заместителя в каликсареновый макроцикл способствует усилению взаимодействия катиона аммония с каликсареном, что, по-видимому, реализуется в полимерной фазе и обуславливает увеличение сродства полимеров, содержащих фурил-производные каликсаренов, к катионам аммония.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32589).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gutsche C. D.* // *Acc. Chem. Res.* 1983. V. 16. N. 161.
2. *Altshuler H., Sapozhnikova L., Ostapova E. et al.* // *Solv. Extr. Ion Exch.* 2002. V. 20. P. 263.
3. *Cram D.J., Karbach S., Kim H.E., Knobler C.B.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 2229.
4. *Sverker Hogberg A.G.* // *J. Org. Chem.* 1980. V. 45. P. 4498.
5. *Sverker Hogberg A.G.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 6046.
6. *Альтиулер Г.Н., Федяева О.Н., Сапожникова Л.А., Остапова Е.В.* // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75. № 4. С. 699.
7. *Коренман И.М.* Количественный микрохимический анализ. М.; Л.: Госхимиздат, 1949. 259 с.
8. *Вопросы физической химии растворов электролитов.* / Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. 417 с.
9. *Альтиулер Г.Н., Федяева О.Н., Остапова Е.В.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2000. Т. 50. № 8. С. 1475.
10. *Химическая энциклопедия.* М.: БРЭ, 1995. Т. 4. С. 228.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

СОРБЦИЯ Ba^{2+} СЕТЧАТЫМ ПОЛИМЕРОМ
НА ОСНОВЕ С-ТЕТРАФЕНИЛКАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНА

© 2003 г. Г. Н. Альтшулер, Н. В. Мальшенко

Российская академия наук, Сибирское отделение,

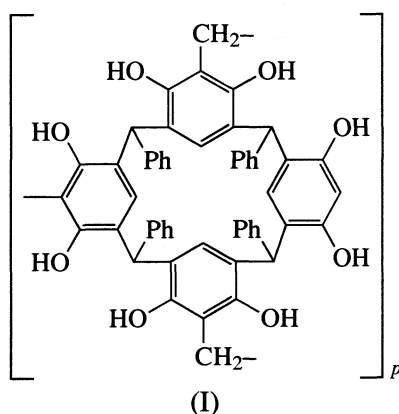
Институт угля и углехимии, Кемерово

E-mail: sorbent@kemnet.ru

Поступила в редакцию 09.07.2002 г.

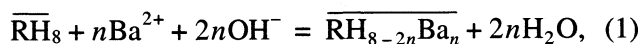
Изучено равновесие в системах сетчатый полимер на основе С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена – бинарные и трехкомпонентные водные растворы гидроксида и хлорида бария. Рассчитаны константы ступенчатых равновесий сорбции катионов Ba^{2+} каликсаренсодержащим полимером.

С-каликсрезорцинарены обладают уникальной структурой, включающей нижний гидрофобный обод из четырех бензольных колец, расположенных в виде чаши, и верхний гидрофильный пояс из восьми гидроксильных групп. Они способны взаимодействовать как с нейтральными молекулами [1], так и с катионами [2]. Каликсрезорцинарены ионизируются в щелочной среде с отщеплением от одного до четырех протонов [3]. При взаимодействии каликсрезорцинаренов с уксусной и пропионовой кислотами образуются сложные эфиры, причем в реакции участвуют все восемь протонов гидроксильных групп [4]. Ранее показано [5, 6], что полимер на основе С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена



взаимодействует с водными растворами гидроксидов однозарядных катионов по механизму ионного обмена, сопровождающегося реакцией нейтрализации.

В данной работе мы рассмотрели сорбцию катионов бария из щелочных водных растворов полимером на основе С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена I



где черта над символом обозначает полимерную фазу, n – целое число от 1 до 4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали реактивы: HCl, $BaCl_2$ квалификации “х.ч.”, KOH – “ч.д.а.”. Гидроксид бария $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, соответствующий квалификации “ч.д.а.”, получали по методике [7] и хранили в плотно закрытых банках в атмосфере аргона. С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарен получали конденсацией резорцина с бензальдегидом [8]. Полимер I получали в виде сферических гранул со средним диаметром 0.25 мм при каталитической резольной поликонденсации каликсарена и формальдегида [9]. ИК-спектры I соответствовали данным [10]. По результатам определения динамической емкости 1 кг сухого полимера содержал 1.02 моля иммобилизованного тетрафенилкаликс[4]резорцинарена. Соединение I кондиционировали по методике подготовки ионитов [11] и промывали дистиллированной водой до pH фильтрата 5.5.

Определение динамической ионообменной емкости проводили в закрытых колонках в атмосфере аргона, пропуская 0.05 М растворы гидроксида и хлорида бария или 0.1 М раствор гидроксида калия через слой полимера в H^+ -форме до совпадения концентраций ионов в растворе на входе и на выходе из сорбционной колонки. Затем проводили полную десорбцию катионов 0.1 М раствором соляной кислоты. Результаты по сорбции и десорбции катионов совпадали. Величину обменной емкости относили к 1 г полимера в H^+ -форме, высушенного при 105°C до постоянной массы. Результаты определения динамической ионообменной емкости приведены в таблице.

Для получения кривых титрования навески 0.2500 ± 0.0005 г полимера в H^+ -форме выдерживали в плотно закрытых колбах в атмосфере ар-

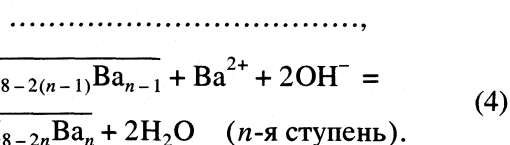
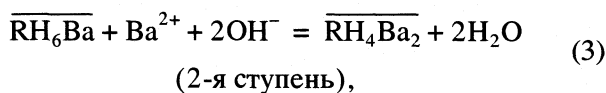
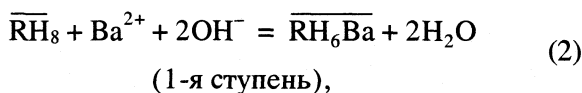
гона 30 суток при 298 К в 25 мл растворов гидроксида бария различной концентрации в воде и в 0.05 М растворе хлорида бария. После отделения полимера измеряли pH равновесного раствора иономером И-130 с точностью 0.005 ед. Концентрацию катионов бария определяли комплексометрическим титрованием избытка трилона Б раствором сульфата магния в щелочной среде (pH 10) в присутствии эриохрома черного Т. Количество катионов, поглощенных полимером, вычисляли по разности их концентраций в исходном и равновесном растворах. Дополнительно проводили анализ состава полимера путем элюирования катионов Ba²⁺ соляной кислотой. Данные по содержанию Ba²⁺ в полимере по сорбции и десорбции совпадали. Кривые потенциометрического титрования приведены на рис. 1. Средние ионные моляльные коэффициенты активности электролитов и активность воды в растворах хлорида бария рассчитывали по данным [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные кривые потенциометрического титрования полимера I (рис. 1) гидроксида бария аналогичны кривым титрования резорцинформальдегидных смол [13], но сдвинуты в сторону меньших значений pH. Вероятно, это связано с большим сродством полимера I к катиону Ba²⁺.

Действительно, из таблицы видно, что динамическая ионообменная емкость I при сорбции катионов бария из щелочных растворов выше, чем по K⁺.

Присутствие солевой добавки сдвигает кривую титрования полимера I в область меньших значений pH, причем ионный обмен начинается и без гидроксида бария (таблица, рис. 1). Кривые титрования имеют ступенчатый вид. Точка перегиба на кривых соответствует значению $\tilde{n} = 1$ и, вероятно, обусловлена различиями в значениях констант первой и второй ступеней реакции (1), которую можно представить в виде равновесий:



Если пронормировать одинаковое отклонение от идеальности обменивающихся компонентов в фазе полимера, как это сделано в теории стеклянно-

Динамическая ионообменная емкость полимера I

Электролит	c	E ± 0.2
KOH	0.1	4.1
Ba(OH) ₂	0.05	6.4
BaCl ₂	0.05	0.8

Обозначения: c – концентрация равновесного раствора, моль/дм³; E – обменная емкость, мг-экв/г.

го электрода [14], то константу равновесия (4) можно представить в виде:

$$\lg K_n = \lg \frac{m_{RH_{8-2n}Ba_n}}{m_{RH_{8-2(n-1)Ba_{n-1}}}} - \lg(m\gamma_{\pm}) + \quad (5)$$

$$+ 2\lg a_w + 2(14 - pH).$$

Здесь \bar{m}_i и m_i – моляльность компонента в полимерной фазе и растворе соответственно, моль/кг; γ_{\pm} – средний ионный моляльный коэффициент активности электролита в растворе; a_w – активность воды.

Из экспериментальных данных о равновесных составах системы полимер I – водные растворы электролитов, содержащих катион бария, по уравнению (5) рассчитаны константы равновесий K_n , соответствующие различным ступеням взаимодействия I с гидроксидом бария, т.е. K_1 рассчитывали при $0 < \tilde{n} < 1$; K_2 – при $1 < \tilde{n} < 2$ и т.д. Величины $\lg K_n$ представлены на рис. 2. Представленные на рис. 2 значения $\lg K_1$ и $\lg K_2$ линейно зависят от концентрации катиона Ba²⁺ в полимере (коэффициенты корреляции равны 0.95 и 0.94 со-

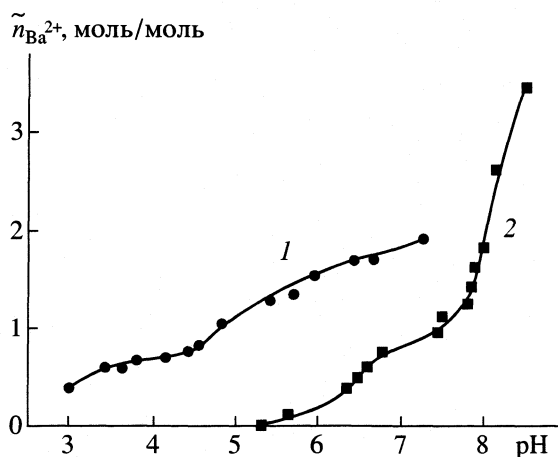


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования каликсаренсодержащего полимера I гидроксидом Ba²⁺ в присутствии (1) и в отсутствие BaCl₂ (2); \tilde{n} – среднее количество сорбированных катионов Ba²⁺, приходящихся на 1 моль иммобилизованного каликсарена.

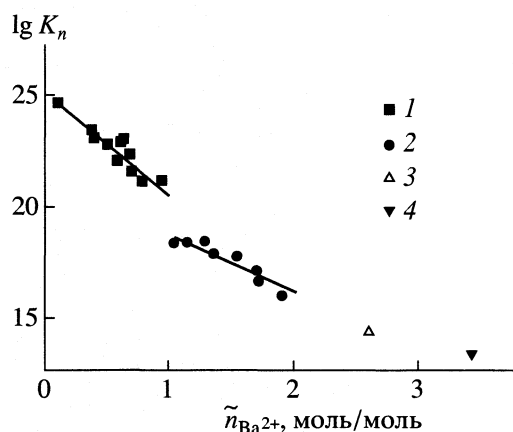


Рис. 2. Ступенчатые константы равновесия (1) при различном содержании катионов Ba^{2+} в полимере I; $n = 1$ (1), 2 (2), 3 (3) и 4 (4).

ответственно) и аналогичны линейным зависимостям логарифма коэффициента селективности ионного обмена от состава полимерной фазы [15]. Вероятно, наклон прямых связан с энергетической неравноценностью обменных мест. Различия в средних величинах $\lg K_1$ и $\lg K_2$ составляет 5.5 ед. Мы полагаем, что это вызвано уменьшением взаимодействия калексарена с катионом при присоединении к нему второго катиона Ba^{2+} и в меньшей степени известным [16] статистическим эффектом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32589).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schneider H.-J., Gutters D., Schneider U. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 2229.

2. Aoyama Y., Tanaka Y., Sugahara S. // Ibid. 1988. V. 111. P. 5397.
3. Мустафина А.Р., Галимов Р.Р., Ермолаева Л.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 5. С. 1171.
4. Sverker Högberg A.G. // J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 4498.
5. Альтишулер Г.Н., Сапожникова Л.А., Абрамова Л.П. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 11. С. 2214.
6. Альтишулер Г.Н., Федяева О.Н., Сапожникова Л.А., Остапова Е.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 695.
7. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 67 с.
8. Sverker Högberg A.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 6046.
9. Альтишулер Г.Н., Федяева О.Н., Остапова Е.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 8. С. 1475.
10. Altshuler G., Sapozhnikova L., Ostapova E. et al. // Solv. Extr. 2002. V. 20. P. 263.
11. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. М.: Мир, 1985. Т. 1. 74 с.
12. Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. 417 с.
13. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 499 с.
14. Никольский Б.П. // Журн. физ. химии. 1937. Т. 10. № 2. С. 495.
15. Альтишулер Г.Н., Альтишулер О.Г. // Там же. 2002. Т. 75. № 12. С. 2237.
16. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций / Под ред. И.В. Тананаева. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 41 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.49:546.562

ХЕМОСОРБЦИЯ ИОНОВ М(II) (M = Co, Ni, Zn, Cd) ЖЕЛАТИН-ИММОБИЛИЗОВАННЫМ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТОМ(II) МЕДИ(II)

© 2003 г. О. В. Михайлов*, Т. Б. Татаринцева**, В. А. Колгина**

*Казанский государственный технологический университет

**Казанский государственный энергетический университет

Поступила в редакцию 11.07.2002 г.

Исследованы процессы хемосорбции, протекающие в желатин-имобилизованном гексацианоферрате(II) меди(II) при его контакте с водными растворами хлоридов Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II). Показано, что в процессе сорбции Cu(II) в той или иной степени замещается каждым из поименованных элементов с формированием (CuM) гетеробиядерных гексацианоферратов(II). В то же время констатировано, что при контакте желатин-имобилизованного $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с водным раствором MnCl_2 хемосорбции ионов марганца(II) не происходит.

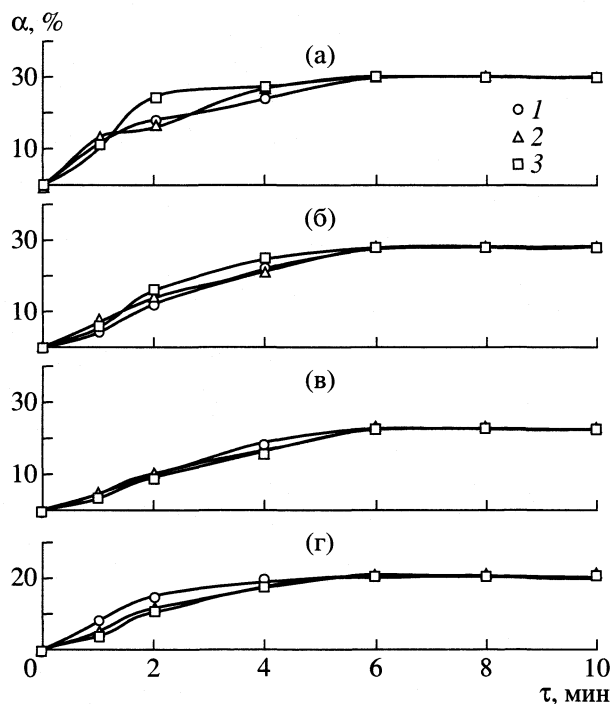
Согласно данным [1, 2], желатин-имобилизованные имплантаты, содержащие координационные соединения *d*-элементов, представляются весьма перспективными сорбентами для извлечения различных металлов из сточных вод и техногенных растворов. К числу пригодных для этого координационных соединений принадлежат, в частности, гексацианоферраты(II) (ферроцианиды) различных *p*-, *d*- и *f*-элементов общей формулы $\text{M}_n[\text{Fe}(\text{CN})_6]_m$ (M – металл, *m* и *n* – какие-либо целые числа), свойства и практическое применение которых детально обсуждены в монографии [3]. Уже несколько десятков лет назад было показано, что гексацианоферраты(II) являются хорошими сорбентами ионов различных металлов благодаря эффективно протекающим на них ионообменным реакциям [3]; к тому же многие из них, в частности гексацианоферрат(II) Cu(II), могут быть достаточно легко диспергированы в желатиновой матрице с образованием полимер-имобилизованных матричных систем с наноструктурным уровнем организации иммобилизованного химического соединения [4, 5]. Каких-либо исследований сорбционной способности металлгексацианоферрат(II)ных желатин-имобилизованных матричных систем по отношению к ионам металлов до сих пор не предпринималось. В этой связи настоящая статья и посвящена изучению возможностей желатин-имобилизованного гексацианоферрата(II) меди(II) в качестве сорбента ионов таких ионов *d*-элементов, как Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II), из различных водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез медь(II)гексацианоферрат(II)ных ($\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) желатин-имобилизованных матричных имплантатов осуществляли по общей методологии, описанной в [6, 7]. Для наблюдения

процесса хемосорбции полученные имплантаты приводили в контакт с водными растворами соответствующего хлорида MCl_2 (M = Mn, Co, Ni, Zn, Cd). Концентрация ($\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) в желатиновом слое (c_p) полученных матричных имплантатов составляла от 0.1 до 2.0 моль/дм³, концентрация MCl_2 в контактирующих с ними растворах (c_m) – от 10^{-3} до 10^{-1} моль/л. Продолжительность контакта матрица/раствор варьировалась в пределах от 1 до 10 мин при 20°C. По завершении указанного контакта сорбент тщательно промывали проточной водой в течение 15 мин и высушивали 2–3 ч при температуре ~20°C.

Количественно процесс сорбции ионов M(II) ($\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) желатин-имобилизованными матричными имплантатами изучали путем построения зависимостей в координатах степень сорбции (α , %) – время процесса (τ , мин). Степень сорбции определяли посредством рентгенофлуоресцентного анализа на содержание сорбируемого иона металла в соответствующих имплантатах. Исследования осуществляли на спектрометре VRA20L методом внешнего стандарта в следующем режиме: рентгеновская трубка с вольфрамовым анодом; напряжение питания трубки 35 кВ, ток 25 мА; кристалл-анализатор – LiF-200; режим “дискриминатор”, уровень 0.5 В; время релаксации $t = 1$ с; чувствительность прибора 3×10^4 имп/с; скорость сканирования $V_{ск} = 1$; автоматическая запись спектра на бумаге, скорость подачи ленты $V = 1$ см/мин. Измеряемой величиной в данном случае являлась интенсивность флуоресценции образцов. Примеры полученных нами кривых сорбции для различных ионов M(II) приведены на рис. 1.



Кривые хемосорбции ионов: а – Co(II), б – Ni(II), в – Zn(II), г – Cd(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) меди(II) при $c_M = 7.0 \times 10^{-2}$ моль/л и величине c_F , равной: 1 – 0.40 (а, в), 0.30 (б), 0.35 (г); 2 – 1.00 (а, в, г), 1.10 (б); 3 – 1.90 (а, б, в), 1.60 (г).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате контакта медь(II)гексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матричных имплантатов с водными растворами хлоридов Zn(II) и Cd(II) в течение 2 мин и более наблюдается изменение их первоначального кирпично-красного цвета на серый и коричнево-фиолетовый соответственно, тогда как в системах $Cu_2[Fe(CN)_6]-MnCl_2$, $Cu_2[Fe(CN)_6]-CoCl_2$ и $Cu_2[Fe(CN)_6]-NiCl_2$ никаких визуально различимых цветовых изменений не отвечает. Однако уже при короткой ($\tau < 1$ мин) продолжительности контакта $Cu_2[Fe(CN)_6]$ желатин-иммобилизованных матриц с растворами $CoCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$ и $CdCl_2$ в каждом из этих растворов обнаруживается ион Cu(II), что позволяет высказать предположение о наличии в указанных нами системах явления хемосорбции.

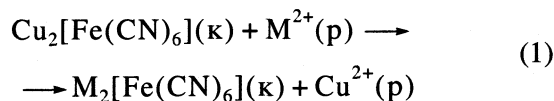
Характерно, что для каждой из систем ($Cu_2[Fe(CN)_6]-MCl_2$ ($M = Co, Ni, Zn, Cd$)) уже при $\tau = 2-4$ мин величина α , достигнув некоторого предельного значения, при дальнейшем контакте $Cu_2[Fe(CN)_6]$ -желатин-иммобилизованных матриц с раствором любого из перечисленных четырех хлоридов MCl_2 остаются практически неизменными. В этой связи следует отметить, что предельное значение α существенно зависит от природы M(II) и колеблется в пределах от ~ 19 (Cd) до

$\sim 31\%$ (Co), однако не зависит от концентрации гексацианоферрата(II) меди(II) в желатиновом массиве. Обращает на себя внимание тот факт, что ни входящий в состав гексацианоферрата(II) меди(II) анион CN, ни какие-либо возможные продукты его деструкции в водных растворах (H_3N , N_2 , CO, CO_2) в контактирующих с $Cu_2[Fe(CN)_6]$ -матрицами растворах MCl_2 при любой продолжительности контакта не обнаруживаются даже в следовых концентрациях.

Отмеченное обстоятельство прямо указывает на то, что в нашем случае входящие в состав исходного иммобилизованного соединения CN-группировки остаются неизменными. Это обстоятельство позволяет постулировать для возникающих в результате контакта имплантат–раствор MCl_2 веществ общую формулу $Cu_nM_mFe_k(CN)_l$, где n, m, k, l – положительные числа (не обязательно целые).

С использованием значений α_{max} для изучаемых нами систем $Cu_2[Fe(CN)_6]-MCl_2$ можно показать, что экспериментальное соотношение числа атомов меди к числу атомов железа (n/k) для продуктов, образующихся в результате сорбции ионов M(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) меди(II), составляет 1.43 (Co), 1.51 (Ni), 1.61 (Zn) и 1.85 (Cd). Будь отмечавшийся выше феномен сравнительно быстрого достижения постоянных значений оптических плотностей на кривых $\alpha(\tau)$ с ростом τ обусловлен лишь процессом физической сорбции ионов M(II) желатин-иммобилизованным $Cu_2[Fe(CN)_6]$, это соотношение было бы равно 2.00 или мало отличимым от этого значения. Отмеченное обстоятельство является дополнительным указанием на то, что во всех изучаемых нами системах имеет место именно хемосорбция, сопровождаемая частичным замещением Cu(II) на M(II) в узлах кристаллической решетки $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

Расчет ΔG_{298}° для валового процесса



с использованием приведенных в [8] значений дает -349.4 , 33.0 , -455.6 и -1651.4 кДж для Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) соответственно. В трех из четырех изучаемых нами систем процесс (1) термодинамически разрешен. Тем не менее ни в одной из систем, для которых $\Delta G_{298}^\circ < 0$, полного замещения Cu(II) на M(II) и образования соответствующего моноядерного гексацианоферрата(II) состава $M_2[Fe(CN)_6]$ не происходит. И тем более любопытно, что в системе $Cu_2[Fe(CN)_6]-NiCl_2$, для которой валовый процесс (1) в принципе не должен наблюдаться, замещение Cu(II) на Ni(II) все-таки имеет место и даже в большей степени, чем

это наблюдается в системах $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{-ZnCl}_2$ и $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{-CdCl}_2$.

Отмеченные факты свидетельствуют лишь об одном – возникающие при контакте $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с MCl_2 координационные соединения – (*dd*)гетероядерные гексацианоферраты(II) – обладают повышенной устойчивостью по сравнению как с исходным $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, так и с $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Оно вполне согласуется с отмеченным еще более полвека назад фактом, согласно которому “смешанные” гексацианоферраты(II), содержащие в своем составе ионы щелочных металлов и какой-либо ион *d*-элемента М(II), по своей устойчивости обычно превосходят соответствующие моноядерные гексацианоферраты(II) $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [3].

В отличие от хлоридов MCl_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$), при контакте $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -матрицы с раствором хлорида марганца(II) появления в растворе даже малых количеств ионов Cu^{2+} не отмечается не только при $\tau = 2\text{--}4$ мин, но и гораздо более длительной (>1 ч) продолжительности контакта имплантат–раствор; это обстоятельство прямо указывает на отсутствие в данном случае хемосорбции. Данный факт находится в полном согласии с тем, что термодинамически процесс (1) для $\text{M} = \text{Mn}$ запрещен (рассчитанное с использованием данных [8] значение $\Delta G_{298}^\circ = 118.4$ кДж).

Процесс замещения $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{M}(\text{II})$ в любом случае должен сопровождаться возникновением определенных напряжений в кристаллической решетке гексацианоферрата(II) меди(II), которые при замещении $\text{Cu}(\text{II})$ равными количествами инородных ионов М(II) будут тем значительнее, чем сильнее различаются их ионные радиусы, а также типы элементарных ячеек $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Если учесть, что этот процесс в нашем случае протекает в весьма малом и к тому же жестко ограниченном реакционном объеме желатин-иммобилизованной матрицы [1, 4, 5], то вполне естественно ожидать, что он будет происходить только до тех пор, пока возникающие в кристаллической структуре желатин-иммобилизованного координационного полимера $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (которая, как нетрудно показать исходя из средних размеров пустот между полипептидными звеньями молекул желатина, содержит не более сотни элементарных ячеек соответствующего гексацианоферрата(II) [1, 5]) напряжения позволяющей образующейся в результате данного процесса новой структуре адекватно разместиться в этих пустотах.

Помимо этого следует принять во внимание, что в координационной решетке $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ согласно [9, 10] имеются два типа атомов Cu, первый из них имеет O_h -окружение CN-групп, тогда как второй – D_{4h} -окружение, где CN-группы ори-

ентированы по вершинам квадратной биантипризмы, и в ходе реакций ионного обмена, протекающих в желатин-иммобилизованной матрице, скорее всего возможен обмен только какого-то одного из этих разновидностей атомов меди на атомы других *d*-элементов. В этой связи можно, в частности, прогнозировать, что степени замещения $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{M}(\text{II})$ ионами $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ должны быть сравнимыми друг с другом, поскольку различие между параметрами элементарных ячеек гексацианоферрата(II) меди(II) (10.03 \AA) и гексацианоферрата(II) кобальта(II) (9.93 \AA) (0.10 \AA) и параметрами элементарных ячеек гексацианоферрата(II) меди(II) и гексацианоферрата(II) никеля(II) (10.18 \AA) (0.15 \AA) довольно незначительно и каждый из них имеет кубическую кристаллическую решетку типа *Fm3m*; степень же замещения $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Zn}(\text{II})$ и тем более $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cd}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Mn}(\text{II})$ должна быть меньше, поскольку кристаллические решетки гексацианоферратов(II) трех последних металлов не изоморфны таковой для $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При этом степень замещения $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{M}(\text{II})$ в случае $\text{Zn}(\text{II})$ должна быть более значительной, нежели в случае $\text{Cd}(\text{II})$, поскольку ионный радиус $\text{Zn}(\text{II})$ значительно меньше, чем ионный радиус $\text{Cd}(\text{II})$ и внедрение его в кубическую решетку $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ будет сопровождаться меньшими напряжениями, нежели внедрение в нее ионов $\text{Cd}(\text{II})$. Этот вывод находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Все сказанное выше относится к тому случаю, когда в качестве полимерного связующего медь(II)гексацианоферрат(II)ных иммобилизованных матричных систем – желатина использовалась такая его разновидность, как желатин инертный. Аналогичные описанным выше эксперименты, поставленные нами при использовании в качестве связующего исходной $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -полимер-иммобилизованной матрицы других разновидностей желатина (в частности, так называемого активных и фталоильного) показали, что замена одного типа желатина на другой в нашем случае никак не сказывается ни на одном из приведенных выше результатов и в количественном отношении они различаются друг от друга в пределах ошибки эксперимента. Отмеченное обстоятельство позволяет сделать заключение, что желатин не вносит решающего вклада в процесс хемосорбции.

Авторы выражают свою искреннюю признательность Фонду НИОКР Академии наук Республики Татарстан за финансовую поддержку данной работы (код проекта № 07-7.4-07/2001(Ф)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайлов О.В. // Химическая технология. 2001. Т. 3. № 7. С. 2.
2. Михайлов О.В. // Там же. 2001. Т. 3. № 9. С. 10.
3. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др. Хемия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
4. Михайлов О.В. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 7. С. 704.
5. Михайлов О.В. // Российский хим. журн. 2000. Т. XXIV. № 3. С. 70.
6. Михайлов О.В. // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 2. С. 362.
7. Mikhailov O.V. // Transition Metal Chem. 1997. V. 22. № 6. P. 535.
8. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1972. Вып. 6. 369 с.
9. Харитонов Ю.Я., Гольданский В.И., Сейфер Г.Б. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 2. С. 271.
10. Зильберман М.В., Кузнецов В.Г., Вольхин В.В. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 7. С. 1838.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183.53

**МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТАНА
В УГЛЕРОДНЫХ ПОРАХ РАЗНЫХ СЕЧЕНИЙ**

© 2003 г. А. А. Ванин, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 22.07.2002 г.

Методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле изучена адсорбция метана в углеродных порах прямоугольного, квадратного, треугольного и круглого сечений. При 111.1 К в области высоких давлений в порах прямоугольного сечения получены три плотные высокоупорядоченные фазы, а в порах квадратного и треугольного сечения только одна такая фаза. Монослой в порах многоугольных сечений (прямоугольного, квадратного и треугольного) не наблюдался, тогда как в поре круглого сечения он был получен. Рассмотрено изменение структуры адсорбата в порах, вызванное изменением внешнего давления и формы сечения.

Наибольшая доля работ по моделированию адсорбционных систем посвящена щелевидным и цилиндрическим порам [1], значительно меньшее внимание уделено адсорбентам с порами других сечений. Нам известны только работы [2–4], в которых методом Монте-Карло (МК) исследована адсорбция аргона в графитовых порах прямоугольного, квадратного и треугольного сечений различных размеров. Целью нашего исследования является определение влияния формы сечения углеродной поры на адсорбционные свойства и структурные характеристики изучаемых систем. В предыдущей работе [5] методом МК в большом каноническом ансамбле были рассчитаны изотермы адсорбции и локальные плотности метана в углеродных порах прямоугольного ($14.92 \times 29.84 \text{ \AA}^2$), квадратного ($22.38 \times 22.38 \text{ \AA}^2$) и круглого (радиуса 14.25 \AA) сечений при трех разных температурах. К сожалению, в предыдущей статье при описании модели была допущена ошибка. Полученные в [5] результаты соответствуют модели, где первоначальное введение частиц происходит не в весь объем поры, а только в центральную ее часть, как будто между центральной и пристеночной областями поры существует мембрана. При низком давлении молекулы не пропускаются мембраной и скапливаются в центральной части; начиная же с некоторого давления мембрана пропускает молекулы и в пристеночную область. Десорбция флюида из поры происходит в отсутствие мембраны.

Данная работа, ставит основной задачей сравнение адсорбционных и структурных характеристик метана в углеродных порах различных сечений постоянного периметра. Как и в [5], расчеты были выполнены методом МК в большом каноническом ансамбле [6]. Изотермы адсорбции и локальные плотности были рассчитаны для тем-

ператур 111.1 и 296.2 К (0.75 \epsilon/k (низкая) и 1.2 \epsilon/k (высокая) соответственно, ϵ – энергетический параметр потенциала Леннард-Джонса для метана, k – постоянная Больцмана). Основной ячейкой пор прямоугольного и квадратного сечений был параллелепипед, треугольного – призма с равносторонним треугольником в основании, поры круглого сечения – цилиндр. На ячейку вдоль оси поры накладывались периодические граничные условия. Высота ячейки, радиус взаимодействия и длина шага смещения были выбраны равными $\approx 13.4\sigma$, $\approx 6.7\sigma$ и 0.05σ соответственно, где σ – геометрический параметр потенциала Леннард-Джонса для метана. Длина нестационарного участка траектории цепи Маркова изменялась от 18 до 60 млн. конфигураций (не менее 50 тыс. конфигураций на частицу адсорбата). Длина стационарного участка во всех случаях была равна 3 млн. конфигураций.

Потенциальная энергия частицы адсорбата в поре представляется суммой парных взаимодействий флюид–флюид (Φ_{ff}) и твердое тело–флюид (Φ_{sf}). Двухчастичный потенциал взаимодействия Φ_{ff} взят в форме потенциала Леннард-Джонса (Φ_L) с конечным радиусом взаимодействия r_c :

Значения энергии адсорбционного поля для пор различных сечений в (на) характерных точках (линиях) поверхности адсорбционного поля; Min – точки (линии) глобального минимума, Max – точки локального максимума, $S_i(S)$ – седловые точки

Сечение поры, размер	Min	Max	$S_1(S)$	S_2
Прямоугольное, $4 \times 8\sigma^2$	9.17	1.09	5.14	5.69
Квадратное, $6 \times 6\sigma^2$	9.12	0.54	5.17	–
Треугольное, 8σ	9.75	0.97	5.22	–
Круглое, радиус $(12/\pi)\sigma$	6.05	0.35	–	–

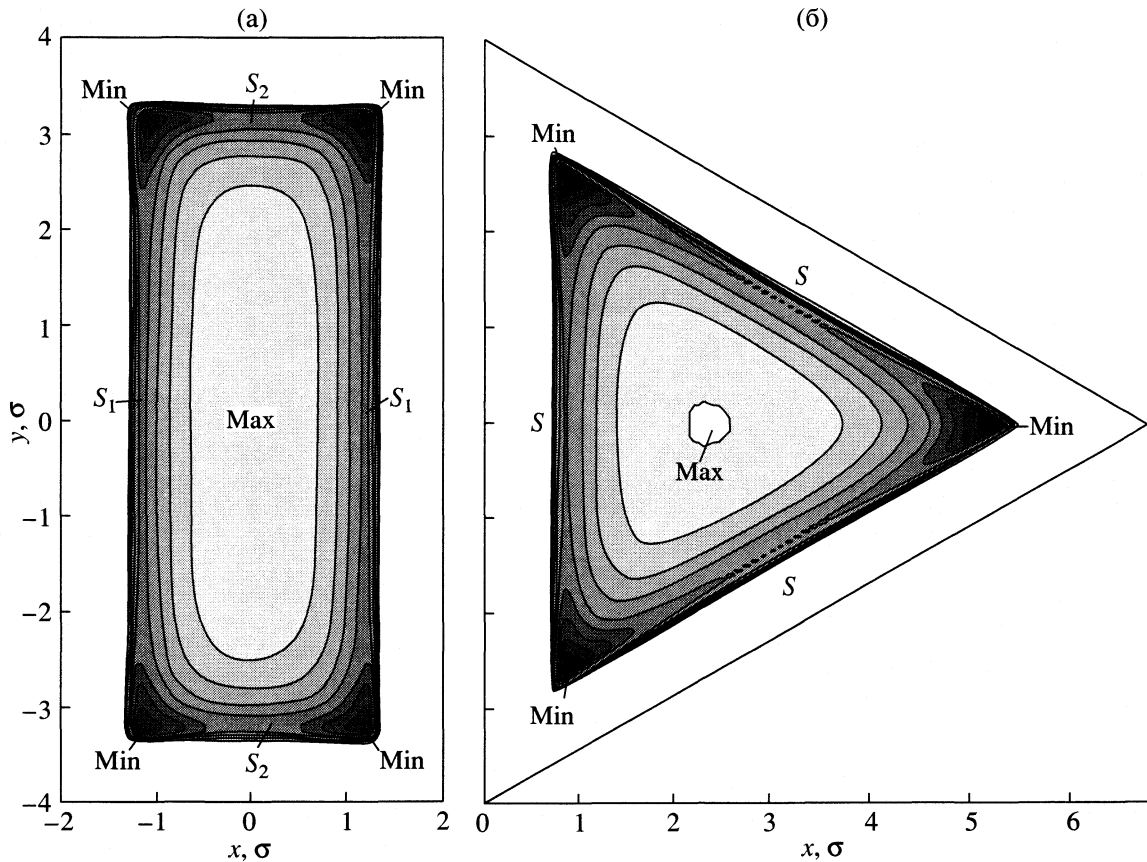


Рис. 1. Карты энергии адсорбционного поля пор прямоугольного (а) и квадратного (б) сечений.

$$\Phi_{\text{ff}}(r_{ij}) = \begin{cases} \Phi_{\text{LJ}}(r_{ij}), & \text{если } r_{ij} \leq r_c \\ 0, & \text{если } r_{ij} > r_c, \end{cases} \quad (1)$$

$$\Phi_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6],$$

где r_{ij} – расстояние между центрами двух взаимодействующих частиц. Метод расчета функций Φ_{sf} дан в [7], конечные формулы для пор различных сечений приведены в [5]. Параметры взаимодействия метан–метан остались теми же, что и в предыдущей работе ($\epsilon/k = 148.1$ К, $\sigma = 0.373$ нм [8]), а параметры взаимодействия метан–углерод были взяты из работы [7] ($\epsilon_{\text{sf}}/k = 64.4$ К, $\sigma_{\text{sf}} = 0.357$ нм).

На рис. 1 приведены карты энергии адсорбционного поля поры прямоугольного сечения $4 \times 8 \sigma^2$ ($14.92 \times 29.84 \text{ \AA}^2$) (рис. 1а) и треугольного сечения с длиной стороны 8σ (29.84 \AA) (рис. 1б). На рис. 1 отмечены точки глобального минимума (Min), локального максимума (Max) и седловые точки S_1 (S) и S_2 . Значения энергии адсорбционного поля в этих точках для всех исследованных пор даны в таблице. В сечении поры можно выделить три типа областей, различающихся по среднему значению адсорбционной энергии: углы (области с самым сильным адсорбционным полем, но дающие

наименьший вклад в площадь сечения поры), срединная часть поры (область с самым слабым адсорбционным полем, но наибольшая по площади), и пристеночные области.

В большом каноническом ансамбле с помощью метода Монте-Карло исследована адсорбция леннард-джонсовского метана в графитовых порах разных форм сечений, но постоянного периметра. Для всех пор, кроме поры треугольного сечения, получены адсорбционные и десорбционные ветви изотерм.

В поре прямоугольного сечения при низкой температуре (рис. 2а, кривая 1) наблюдали пять фазовых переходов: капиллярную конденсацию, кристаллизацию в фазу А, кристаллизацию в фазу В и два перехода между кристаллическими фазами А/С и В/С (структура фаз будет описана ниже). Не было получено монослойное заполнение, предшествующее капиллярной конденсации. Также, петля гистерезиса капиллярной конденсации не наблюдалась, но были получены широкие петли гистерезиса для переходов с участием кристаллических фаз.

В поре квадратного сечения при низкой температуре (рис. 2а, кривая 2) наблюдали два фазовых

перехода: капиллярную конденсацию и кристаллизацию. Как и в поре квадратного сечения, однослойного заполнения, предшествующего капиллярной конденсации, получено не было. Не наблюдалась петля гистерезиса капиллярной конденсации.

Для пор обоих сечений для высокой температуры получены гладкие изотермы с разрывом в области больших заполнений, соответствующим переходу жидкость–кристалл (для поры прямоугольного сечения этот переход происходит при больших давлениях, чем в поре квадратного сечения, на рис. 2б он не показан).

Особенности хода изотермы адсорбции являются отражением структурных изменений, происходящих в поре. Для описания механизма заполнения пор рассмотрим изменение структуры метана вдоль адсорбционной ветви изотерм. В поре прямоугольного сечения адсорбат при низком внешнем давлении заполняет углы поры и пространство вдоль узких стенок (рис. 3а), что и следовало ожидать. С повышением давления происходит капиллярная конденсация, и метан, заполняя весь объем, образует высокоструктурированный жидкий слой на стенках поры и структурированную жидкость в средней части поры (рис. 3б). При $\mu \approx -9.6\epsilon$ происходит переход в фазу А (рис. 3в), которая при -9.2ϵ переходит в фазу С (рис. 3д). Анализ структур этих фаз позволяет считать их кристаллическими. При больших заполнениях процессы десорбции и адсорбции в поре прямоугольного сечения оказываются разными. С уменьшением давления фаза С при -7.0ϵ претерпевает переход в менее упорядоченную фазу В (рис. 3г) (предплавление), которая при -9.0ϵ плавится, образуя адсорбированную жидкость. Далее состояния вдоль десорбционной ветви совпадают с состояниями вдоль адсорбционной.

Механизм заполнения поры квадратного сечения аналогичен рассмотренному выше для прямоугольного. Разница заключается только в том, что для этой поры получена только одна высокоупорядоченная фаза в области высоких заполнений.

Кристаллические структуры плотных высокоупорядоченных фаз детально не исследовались, однако эти фазы можно охарактеризовать по числу пиков плотности вдоль координатных осей ячейки (см. рис. 3в–д). Для фазы А их число вдоль осей x , y и z равно 9, 4 и 16 соответственно, для фазы В – 8, 4 и 18, для фазы С – 9, 4 и 18. Очевидно, что на симметрию этих фаз оказывают влияние размеры ячейки моделирования, их соответствие параметрам кристаллической структуры объемного кристалла леннард-джонсовского вещества.

Подобные системы исследовались Боджан и др. [2, 4]. В этих работах для флюида Леннард-Джонса в порах прямоугольных и квадратных сечений при

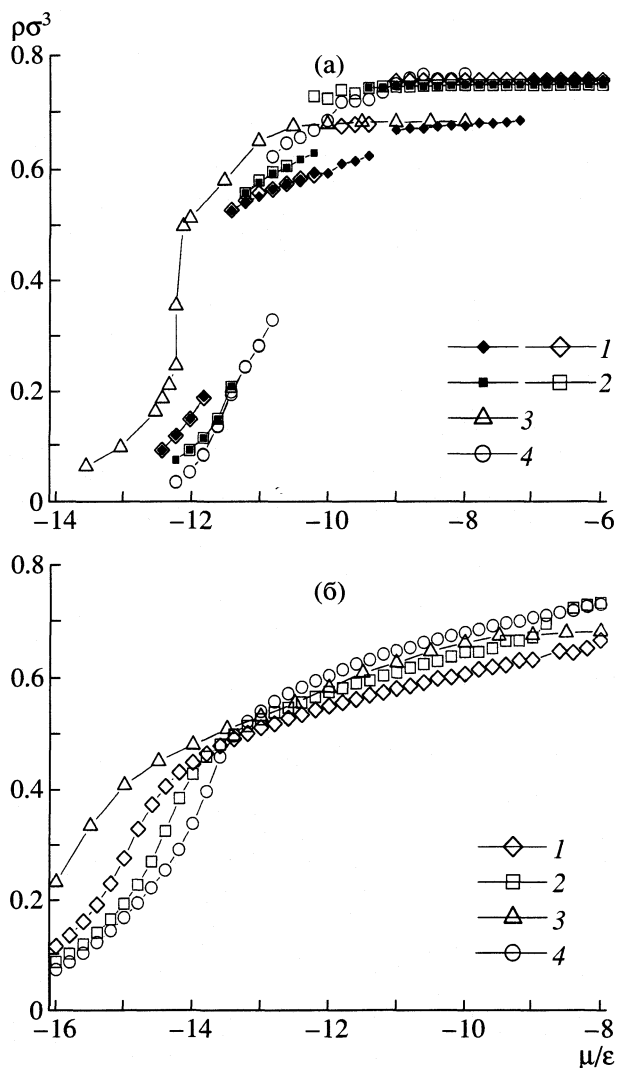


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции метана в углеродных порах различных сечений при двух температурах: а – низкой ($0.75 \epsilon/k$) и б – высокой ($1.2 \epsilon/k$); 1 – прямоугольное сечение $4 \times 8 \sigma^2$, 2 – квадратное сечение $6 \times 6 \sigma^2$, 3 – треугольное сечение со стороной 8σ , 4 – круглое сечение радиуса $(12/\pi)\sigma$; черные точки – десорбция.

температуре $0.75 \epsilon/k$ получены ступенчатые изотермы для адсорбционного поля различной силы. На этих изотермах ступенька в области низких давлений соответствует полному заполнению адсорбатом углов, вторая – образованию монослоя на стенках поры, третья ступенька – предельному заполнению. С уменьшением силы адсорбционного поля критическая температура капиллярной конденсации увеличивалась. Область, соответствующая заполнению адсорбатом углов поры, для всех изотерм в порах прямоугольных (и квадратных) сечений совпадает.

В отличие от работ Боджан и др. [2, 4], однослойное заполнение, предшествующее капилляр-

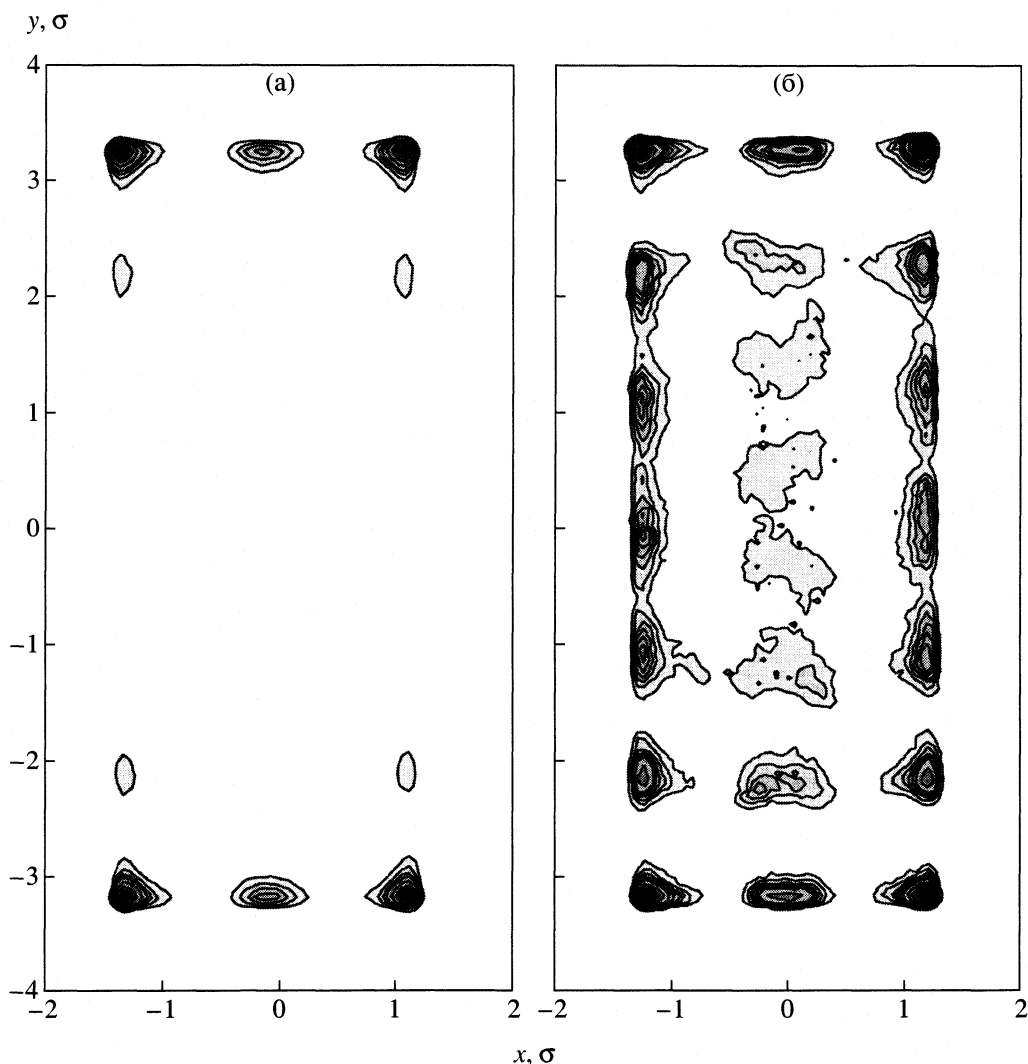


Рис. 3. Карты локальной плотности в поре прямоугольного сечения при низкой температуре, $\mu = -12\epsilon$ (а) и -10.2ϵ (б), фазы А (в), В (г), С (д).

ной конденсации, не наблюдалось. Этот факт аналогичен найденному для щелевидных углеродных пор в [9], где замечено, что образование монослоя на стенках поры наблюдается для адсорбционного потенциала $10-4-3$, но не для потенциала $9-3$. В наших работах использовалась та же модель адсорбента, что и при выводе потенциала $9-3$, в то время как в [2, 4] использовали модифицированный потенциал $10-4$.

Для поры треугольного сечения при низкой температуре получена непрерывная изотерма (рис. 2а, кривая 3); при $\mu \approx -12.2\epsilon$ происходит резкое, но непрерывное изменение плотности от $0.25\sigma^{-3}$ до $0.5\sigma^{-3}$. Рассмотрение мгновенных конфигураций показало, что при химических потенциалах меньше -12.2ϵ адсорбат занимает пристеночную область, причем более всего концентрируется в углах поры. При $\mu > -12.2\epsilon$ происходит

структурное упорядочение адсорбированного метана в ней, а также проникновение адсорбата в центр поры. При химических потенциалах, больших -11.0ϵ , наблюдается высокоупорядоченное состояние адсорбата в поре. Это состояние нельзя назвать кристаллическим, т.к. полученная слоистая структура (слои перпендикулярны оси z , расстояние между слоями 0.56σ) все еще обладает в каждом слое большим числом дефектов (рис. 4, показаны только четыре соседних слоя). Для высокой температуры получена непрерывная и более пологая изотерма (рис. 2б, кривая 3).

Разрыв изотермы адсорбции для поры круглого сечения при $kT/\epsilon = 0.75$ (рис. 2а, кривая 4) говорит о том, что в данной поре происходит капиллярная конденсация. Наличие плато в области малых химических потенциалов свидетельствует об образовании на стенке поры монослоя. В слу-

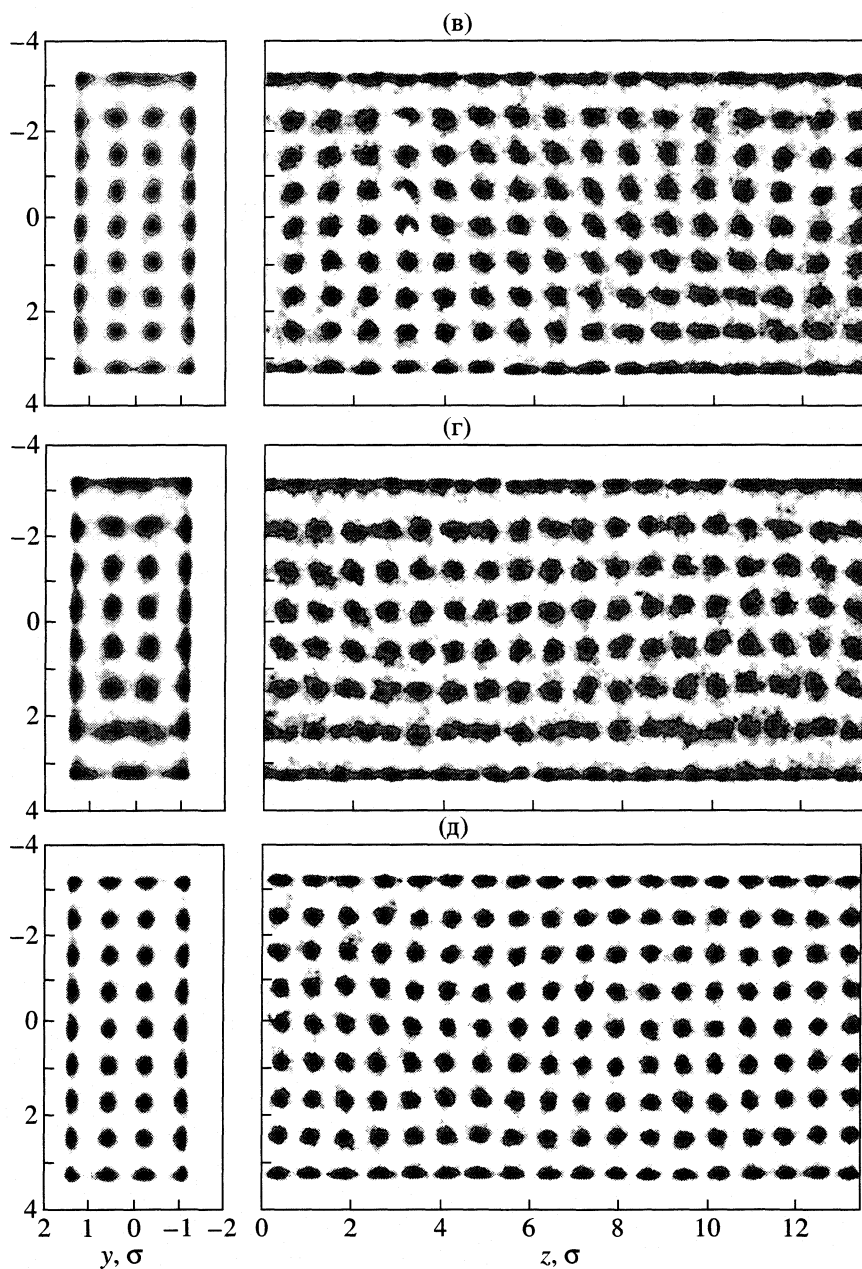


Рис. 3. Окончание.

чае поры круглого сечения симметрия системы позволяет рассматривать локальную плотность флюида просто как функцию от одной переменной – расстояния до оси цилиндра. На рис. 5 изображены локальные плотности метана в поре круглого сечения, полученные вдоль десорбционной ветки при низкой температуре. В области больших давлений ($\mu > -10.8\epsilon$) адсорбат заселяет четыре хорошо разделенных монослоя. При $\mu \approx -10.8\epsilon$ происходит резкая десорбция метана из поры, и в районе μ от -10.8ϵ до -11.4ϵ на стенке поры остаются два монослоя, а начиная с $\approx -11.5\epsilon$ лишь один. В процессе адсорбции система проходит че-

рез те же состояния, что и при десорбции, но в обратном порядке.

Температура $1.2\epsilon/k$ для метана в этой поре является закритической (рис. 2б, кривая 4). В области низких химических потенциалов адсорбция оказывается тем выше, чем выше температура, в области же высоких μ картина оказывается обратной. Предельное заполнение с ростом температуры уменьшается, что является вполне обычным поведением.

После подробного описания изотерм пор каждого сечения проведем их сравнение друг с другом. На изотермах, рассчитанных при низкой

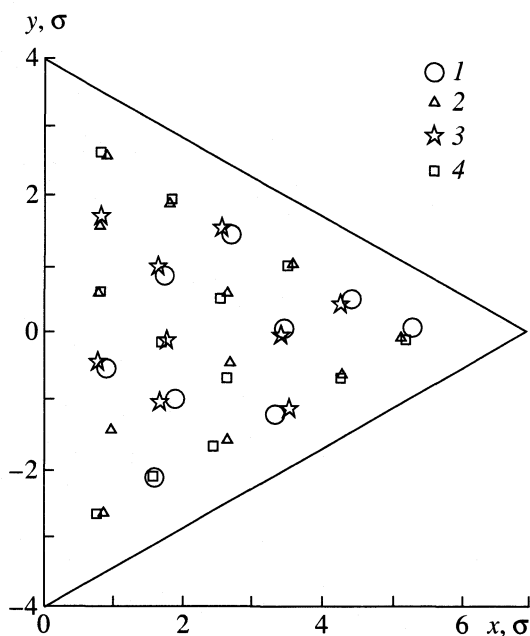


Рис. 4. Проекция на плоскость $xу$ четырех слоев структуры, образующейся в углеродной поре треугольного сечения со стороны 8σ при низкой ($0.75 \epsilon/k$) температуре и $\mu = -8.0\epsilon$: 1 – первый, 2 – второй, 3 – третий, 4 – четвертый слой.

температуре, можно выделить три участка: газоподобный, жидкоподобный и высокоупорядоченный, кристаллический (рис. 2а). В области газоподобного состояния адсорбата степень заполнения при одном и том же химическом потенциале увеличивается в ряду: пора круглого сечения < квадратного < прямоугольного < треугольного. Это вполне согласуется с тем, что глубина потенциала среднего адсорбционного поля пристеночной области (где и происходит концентрирование адсорбата) увеличивается в этом же ряду. В области жидкоподобного состояния степень заполнения увеличивается в ряду: пора прямоугольного сечения < квадратного < круглого < треугольного, что для всех пор (за исключением поры треугольного сечения) можно объяснить увеличением объема при переходе от одной поры к другой. Особое положение поры треугольного сечения по сравнению с другими объясняется более сильным средним адсорбционным полем в ней (в частности, низкотемпературная изотерма, в отличие от пор других сечений, непрерывна). При сравнении высокотемпературных изотерм пора треугольного сечения так же выделяется (рис. 2б). В области высокоупорядоченного (кристаллического) состояния плотность адсорбата одна и та же для всех пор.

Заканчивая обсуждение, сформулируем еще раз кратко основные результаты работы. В поре квадратного сечения при 111.1 К наблюдаются

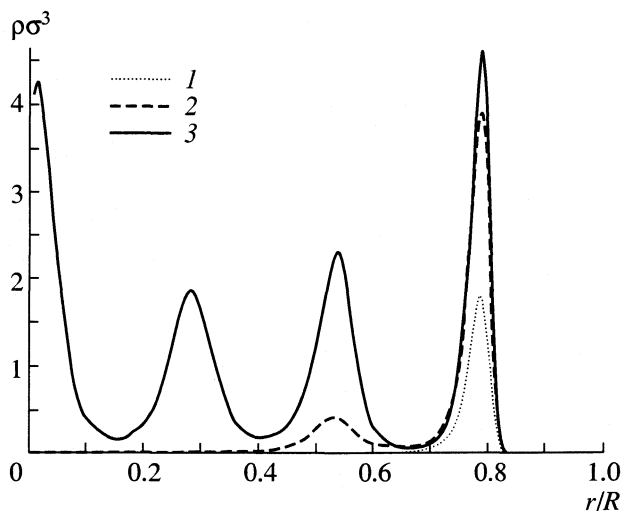


Рис. 5. Профили плотности в круглой цилиндрической поре при низкой температуре ($0.75\epsilon/k$) и различных значениях химического потенциала $\mu = -11.6\epsilon$ (1), -10.8ϵ (2) и -10.2ϵ (3).

два фазовых перехода: капиллярная конденсация и кристаллизация. При той же температуре в поре прямоугольного сечения происходят пять фазовых переходов (в двух из которых принимает участие метастабильная фаза): капиллярная конденсация, кристаллизация и переходы между кристаллическими фазами. В обоих случаях на стенках поры не образуется плотный монослой, гистерезис капиллярной конденсации не наблюдается, но для переходов с участием кристаллических фаз получаются широкие петли гистерезиса. Обилие кристаллических фаз в случае поры прямоугольного сечения объясняется несоответствием линейным размерам базовой ячейки равновесного расстояния между двумя частицами флюида. Для пор обоих сечений при 296.2 К были получены гладкие изотермы с разрывом в области больших заполнений, соответствующим переходу жидкость–кристалл. Изотерма для поры треугольного сечения при 111.1 К является непрерывной с областью резкого изменения плотности адсорбированного метана, при температуре 296.2 К она становится более пологой. В поре круглого сечения при 111.1 К наблюдается капиллярная конденсация, которой предшествует образование плотного монослоя на стенке поры. В области больших давлений адсорбат заселяет четыре хорошо разделенных монослоя (рис. 5). Температура 296.2 К для метана в этой поре является закритической.

Работа выполнена при поддержке грантов INTAS YSF 2001-2/9, Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-15-97353 и 00-15-97357).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gelb L.D., Gubbins K.E., Radhakrishnan R., Sliwinska-Bartkowiak M.* // Rep. Prog. Phys. 1999. V. 62. № 12. P. 1573.
2. *Bojan M.J., Cheng E., Cole M.W., Steele W.A.* // Adsorption. 1996. V. 2. P. 51.
3. *Bojan M.J., Steele W.A.* // Proc. 4th Int. Conf. on Fundamentals of Adsorption. Tokyo: Kodansha, 1993. P. 51.
4. *Bojan M.J., Steele W.A.* // Carbon. 1998. V. 36. № 10. P. 1417.
5. *Ванин А.А., Питровская Е.Н., Бродская Е.Н.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 496.
6. *Замалин В.Н., Норман Г.Э., Филинов В.С.* Методы Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: Наука, 1977. С. 228.
7. *Steele W.A.* The interaction of gases with solid surfaces. Oxford: Pergamon Press, 1974. 349 p.
8. *Jorgensen W.L., Madura J.D., Swenson C.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 22. P. 6638.
9. *Вишняков А., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1263.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ УДЕРЖИВАНИЯ *n*-АЛКАНОВ
И ИЗОПРОПАНОЛА НА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСАХ
ХИТОЗАНА И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2003 г. Т. А. Котельникова, М. А. Смирнов, Е. П. Агеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Химический факультет

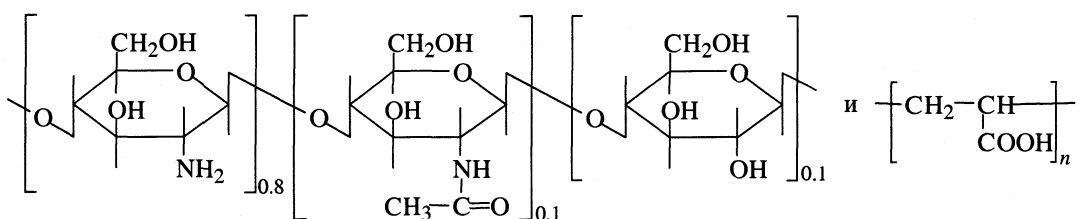
Поступила в редакцию 16.05.2002 г.

Методом газовой хроматографии изучена сорбция и получены изостерические характеристики удерживания нормальных предельных углеводородов C_5 – C_9 и изопропанола на полиэлектролитных комплексах хитозана и полиакриловой кислоты с мольным соотношением амино- и карбоксильных групп 1 : 2 и 2 : 1. Рассчитаны изотермы сорбции, зависимости удельных удерживаемых объемов и индексов Ковача от степени заполнения сорбента низкомолекулярным веществом. Установлено, что наиболее развитым свободным объемом обладают полиэлектролитные комплексы с большим содержанием хитозана; полиэлектролиты проявляют слабоспецифические свойства, несмотря на присутствие в структуре полимеров высокоспецифических функциональных групп.

Хитозан представляет собой полностью или частично дезацетилированный хитин (поли-*N*-ацетил-*D*-глюкозамин). В настоящее время известно несколько десятков направлений использования хитина и его производных, среди них – медицина, пищевая промышленность, сельское хозяйство, ветеринария, парфюмерно-косметическая промышленность, биотехнология, целлюлозно-бумажное производство и др. [1, 2].

В водных растворах хитозан (ХТЗ) как типичный поликатион, содержащий аминогруппы, способен взаимодействовать с полианионами, в частности с полиакриловой кислотой (ПАК), с образовани-

ем амфифильных полиэлектролитных комплексов (ПЭК). При этом образуются двутяжные последовательности, составленные из пар звеньев хитозана и полиакриловой кислоты, соединенных донорно-акцепторными связями между $-NH_2$ -группами ХТЗ и $-COOH$ -группами ПАК. Эти фрагменты в результате некомплементарности взаимодействующих макромолекул чередуются с участками с разобщенными ионогенными группами; участки образуют петли и другие структурные дефекты, которые входят в свободный объем. При температурах $\geq 50^\circ C$ от амино- и карбоксильной групп отщепляется вода, и появляется амидная группа [3]



Полиэлектролитные комплексы хитозана и полиакриловой кислоты являются перспективным материалом для изготовления разделительных мембран. Первапорационные характеристики пленок на их основе по отношению к водно-органическим системам не уступают традиционным мембранам по проницаемости, а по селективности заметно их превосходят [4].

Цель данной работы состоит в изучении закономерностей сорбции, являющейся одной из стадий трансмембранного переноса, в системе изопропанол – полиэлектролитные комплексы ХТЗ и ПАК. В работе использовали разработанный ранее вариант равновесного нелинейного газохроматографического метода, позволяющий рассчитывать хроматографические характеристики

удерживания как функцию степени заполнения сорбента низкомолекулярным веществом [5, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы полиэлектролиты с соотношением числа молей аминогрупп хитозана и карбоксильных групп полиакриловой кислоты 1 : 2 и 2 : 1 (образцы ХТЗ-ПАК 1-2 и ХТЗ-ПАК 2-1). Наполнители для хроматографических колонок готовили следующим образом: хитозан и полиакриловую кислоту из 3.5 мас. % раствора муравьиной кислоты в воде при непрерывном перемешивании наносили в виде пленки на зерна практически непористого дезактивированного алюмосиликатного носителя Inerton Super. Растворитель удаляли вакуумированием. Затем образцы досушивали на воздухе, отсеивали фракцию 0.25–0.5 мм и далее кондиционировали в колонках хроматографа в течение 8 час при 50°C в токе гелия. Таким образом были приготовлены образцы ХТЗ-ПАК 1-2 и ХТЗ-ПАК 2-1 с концентрацией полимера в наполнителе 7.9 и 8.0 мас. %. Масса ПЭК в колонках составила 0.29 и 0.24 г соответственно.

Хроматографические опыты проводили на газовом хроматографе Chrom-5 с детектором по теплопроводности и гелием в качестве газа-носителя. Температура опыта T составляла 50°C. Ток моста устанавливали равным 100 мА. Использовали стальные спиральные колонки размером 100 × 0.3 см. В качестве молекулярного зонда использовали изопропанол, а гомологи n -алканов C_6 – C_9 – как реперный ряд.

В соответствии с [5, 6] для каждого сорбата записывали элюативные кривые для проб разного объема во всем интервале чувствительности детектора, приводили их к одной шкале закругления сигнала и, совмещая их от момента выхода несорбирующегося газа при фиксированной скорости диаграммной ленты, получали весь набор (спектр) хроматограмм. Плавные кривые, проведенные через вершины пиков, являются распределением высота пика в максимуме (h) – время удерживания, соответствующее этому максимуму (τ), измеренное от момента выхода несорбирующегося газа (τ_0) для проб разного объема. Для большинства сорбатов эти кривые не совпадали ни с фронтальной, ни с тыловой ветвью элюативных кривых.

Как видно из рис. 1, на котором представлены исходные данные, по характеру кривые распределения h – τ , (время удерживания, определяемое по максимуму пика от момента ввода пробы) n -алканов C_7 – C_9 для обоих образцов тождественны, а для n -гексана они полностью совпадают. То есть, несмотря на различие в составе, образцы не обнаруживают значительного различия в свойствах по отношению к этим сорбатам.

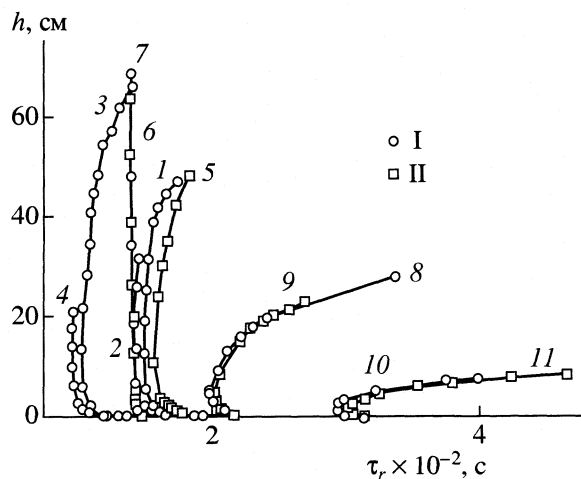


Рис. 1. Распределение h – τ , для изопропанола (1–5), n -гексана (6, 7), n -октана (8, 9), n -нонана (10, 11) на полиэлектролитных комплексах ХТЗ-ПАК 1–2 (I) и ХТЗ-ПАК 2–1 (II). Кривые 1–4 даны для расхода газа-носителя 2.6, 3.1, 4.6 и 5.4 мл/мин соответственно, 5 – для 3.0 мл/мин, 6–11 – для 3.1 мл/мин; $t = 50^\circ\text{C}$.

Для каждой точки на кривой распределения h – τ рассчитывали концентрацию низкомолекулярного вещества в полимере (a), по площади между вертикальным отрезком, соответствующим τ_0 , и частью кривой распределения до этой точки (S_a); величину равновесного давления пара сорбата (p), по соответствующему значению h ; по значению τ – величину удельного удерживаемого объема V для данной a , по формулам [7]

$$a = bS_a/Mg, \quad p = buh_{\max}RT/Mw, \quad V = \tau w/g,$$

где b – чувствительность детектора по данному сорбату при скорости диаграммной ленты u , M – молярная масса сорбата, g – масса полимера в колонке, R – универсальная газовая постоянная, $\tau = (\tau_r - \tau_0)$, w – расход газа-носителя, приведенный к условиям опыта по формуле

$$w = w_{\text{ex}}(1 - p_w/p_a)T/(T_a j),$$

где w_{ex} – расход газа-носителя, измеренный расходомером при давлении p_a и температуре T_a , давление пара воды p_w в расходомере, T – температура опыта, j – коэффициент, учитывающий перепад давления гелия в колонке. При расчетах также учитывали, что $Vg = (\tau_r - \tau_0)w = V_r - V_0$, где V_0 – свободный объем колонки.

При использовании катарометра необходимое для расчета характеристик удерживания время τ_0 обычно определяют как время удерживания воздуха (τ_a). При изучении полимеров хроматографическим методом равновесная область процесса достигается при расходах газа-носителя, значительно меньших, чем в газоадсорбционной или газо-жидкостной хроматографии (30–40 мл/мин) [8]. В наших опытах его поддерживали в интервале

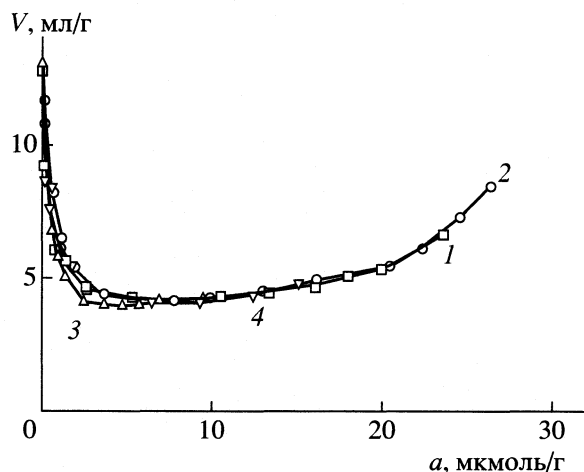


Рис. 2. Зависимости V - a изопропанола на полиэлектролитном комплексе ХТЗ-ПАК 1-2 при расходах газа-носителя 2.6 (1), 3.1 (2), 4.6 (3) и 5.4 мл/мин (4); $t = 50^\circ\text{C}$.

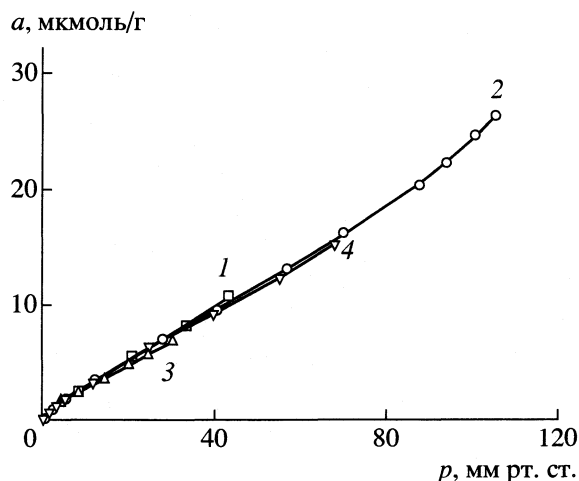


Рис. 3. Изотермы сорбции a - p изопропанола на полиэлектролитном комплексе ХТЗ-ПАК 1-2. Обозначения и условия см. рис. 2.

от 2.5 до 6.0 мл/мин. Элюативная кривая воздуха была асимметричной, размытой, имела место слабая зависимость положения максимума от объема пробы. Для более точного определения τ_0 время удерживания воздуха определяли для расхода гелия в интервале от 7 до 30 мл/мин, когда пик воздуха более острый, и τ_b поэтому определяется более точно. Далее из этих величин τ_b рассчитали величину свободного объема $V_0 = \tau_b w$. Для обеих колонок наблюдается некоторое увеличение V_0 с ростом w : для ХТЗ-ПАК 1-2 от 6.7 до 7.4 и для ХТЗ-ПАК 2-1 от 7.1 до 7.5 см^3 . Эти данные обработаны методом наименьших квадратов, и для зависимости V_0 - w получено удовлетворительное спрямление: коэффициент корреляции r для колонок с ХТЗ-ПАК 1-2 и ХТЗ-ПАК 2-1 составил 0.870522 и 0.958197 соответственно. Для расчета величины свободного объема колонок (см^3) при рабочем расходе гелия выведены уравнения

$$V_0 = (6.67 + 0.0211284w) \text{ и}$$

$$V_0 = (6.94 + 0.0299296w).$$

Из этих уравнений, используя значение w для данного опыта, рассчитали V_0 , а затем $\tau_0 = V_0/w$. Рассчитанные таким образом по этим уравнениям экстраполяцией к малым расходам гелия значения τ_0 отличались от значений τ_b , определенных из опыта в рабочем интервале w , на 1-5%.

Однако, в ряде опытов на обеих колонках значения τ , некоторых сорбатов были меньше τ_b и τ_0 , рассчитанного по воздуху описанным выше способом. Следовательно, величина свободного объема колонки зависит от природы вещества, по которому она определяется. Очевидно, что суммарный объем полостей, доступных молекулам простых газов - компонентов воздуха, должен быть больше

такового, чем для молекул n -углеводородов и изопропанола.

Значение τ_0 рассчитывали из величин удерживаемого объема n -алканов. В том случае, если для гомологов осуществляется один и тот же механизм сорбции, то при изменении массы гомолога на метиленовую разность, теплота сорбции изменяется на одну и ту же величину, а величина V [5, 9] - в одно и то же число раз, следовательно

$$V_{n+1}/V_n = V_n/V_{n-1},$$

где V_{n+1} , V_n , V_{n-1} - удерживаемые объемы гомологов с числом атомов углерода в молекуле гомолога $n+1$, n , $n-1$. Отсюда:

$$V_0 = (V_{nr}^2 - V_{(n+1)r}V_{(n-1)r}) / (2V_{nr} - V_{(n+1)r}V_{(n-1)r}),$$

где V_{nr} , $V_{(n+1)r}$, $V_{(n-1)r}$ - значения удерживаемых объемов гомологов n -алканов, рассчитанные через τ_r и взятые для фиксированных значений a . Необходимо отметить, что значения a для данного τ_r отличаются от истинной концентрации сорбата в сорбенте на величину, соответствующую площади между моментом ввода пробы и выходом несорбирующегося газа. Значения V_0 , определенные таким способом, для колонок с ХТЗ-ПАК 1-2 и ХТЗ-ПАК 2-1 составило 6.23 ± 0.04 и $5.94 \pm 0.10 \text{ см}^3$ соответственно, т.е. меньше рассчитанных по воздуху.

Обязательным условием корректности результатов хроматографического опыта является их соответствие равновесной области процесса. В этой области определяемые из опыта величины не зависят от расхода газа-носителя. Опыты показали, что в интервале расхода гелия от 2.5 до 6 $\text{см}^3/\text{мин}$ кривые распределения $h - \tau$, для изопропанола на полиэлектролите ХТЗ-ПАК 1-2 для всех опытов симбатны (рис. 1), и для изотерм сорбции и зави-

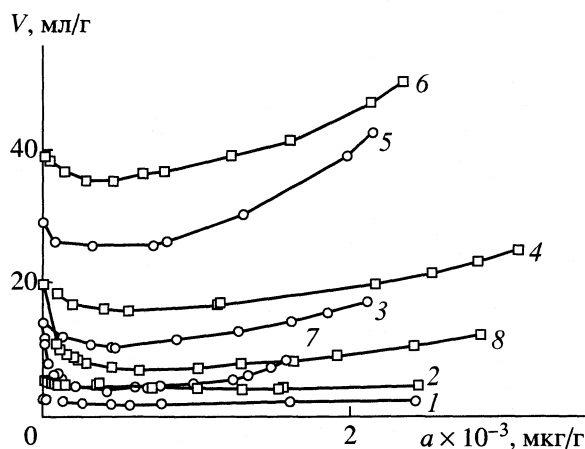


Рис. 4. Зависимости V - a n -гексана (1, 2), n -октана (3, 4), n -нонана (5, 6) и изопропанола (7, 8) на полиэлектролитных комплексах ХТЗ-ПАК 1-2 и ХТЗ-ПАК 2-1, $t = 50^\circ\text{C}$.

симости удерживания от концентрации сорбата в полимере V - a (рис. 2 и 3) наблюдается хорошее совпадение.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ход кривых V - a (рис. 4) для обоих образцов идентичен и указывает на высокую химическую неоднородность сорбционного поля полиэлектролитов, которую индицируют даже n -алканы, способные сорбироваться только за счет неспецифических сил [10]. При малых степенях заполнения молекулы низкомолекулярных веществ сорбируются преимущественно на самых активных центрах и значения V в этой области величин a наибольшие. Концентрация таких центров невелика, и значения V с ростом a быстро падают за счет сорбции на малоактивных центрах. При дальнейшем увеличении пробы низкомолекулярного вещества более вероятной становится сорбция его молекул на сорбированных молекулах в местах первичной сорбции, то есть на участках сорбента, модифицированных первым слоем молекул сорбата. Средство молекул низкомолекулярного зонда к этим центрам выше, чем к малоактивным центрам полимера, и удерживание возрастает. Если эти центры расположены в узких полостях свободного объема, открытых к поверхности, то сорбция завершается конденсацией, то есть объемным заполнением пор. Таким образом, заполнение полимера сорбатом происходит неравномерно, с образованием изолированных участков, заполненных низкомолекулярным веществом.

С увеличением молярной массы гомолога n -алкана подъем ветви V - a , соответствующий области многослойной сорбции, начинается раньше. Это связано с тем, что давление насыщенного пара с увеличением M n -алкана уменьшается очень

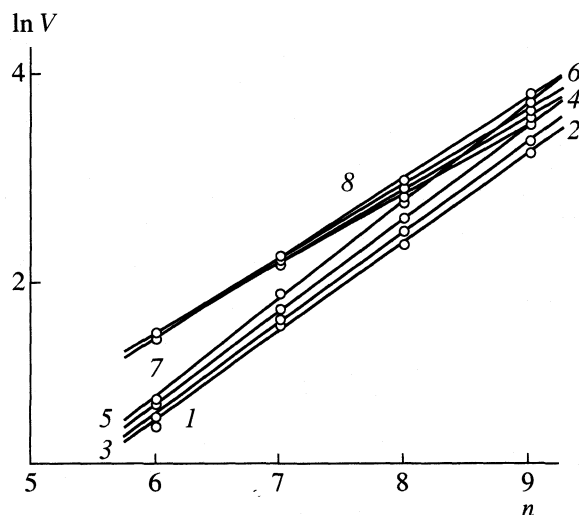


Рис. 5. Зависимости $\ln V$ - n n -алканов при $a = 500$ (1, 2), 1000 (3, 4), 1500 (5, 6) и 2000 мг/г (7, 8) для полиэлектролитных комплексов ХТЗ-ПАК 1-2 и ХТЗ-ПАК 2-1, $t = 50^\circ\text{C}$.

быстро: для n -гексана и n -нонана при 50°C оно составляет 405.3 и 18.1 мм. рт. ст. соответственно [11], и поэтому процесс конденсации в узких полостях в местах первичного накопления сорбата раньше начинается для n -нонана.

Зависимость логарифма удерживаемого объема от числа атомов углерода в молекуле n -алкана ($\ln V$ - n) для фиксированных величин a имеют хорошее спрямление ($r > 0.999$) во всем интервале концентраций в сорбате (рис. 5) как для образца ХТЗ-ПАК 1-2, так и для ХТХ-ПАК 2-1. Это указывает на то, что для всех гомологов реализуется один и тот же механизм сорбции.

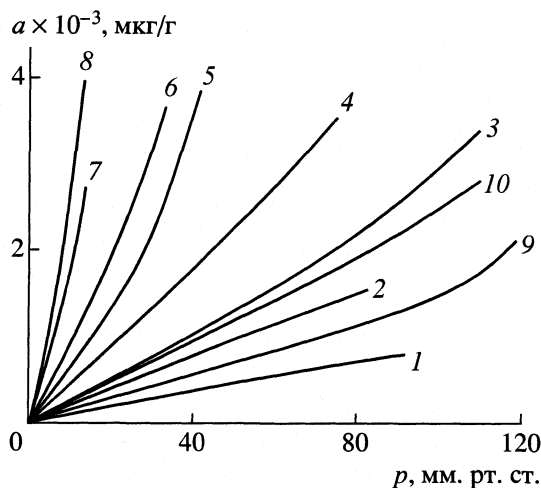


Рис. 6. Изотермы сорбции n -гексана (1, 2), n -гептана (3, 4), n -октана (5, 6), n -нонана (7, 8) и изопропанола (9, 10) на полиэлектролитных комплексах ХТЗ-ПАК 1-2 и ХТЗ-ПАК 2-1, $t = 50^\circ\text{C}$.

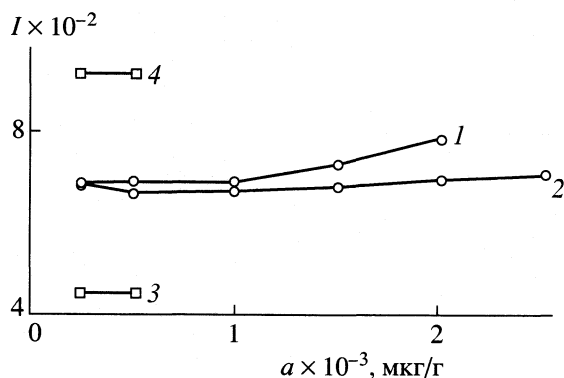


Рис. 7. Зависимости I - a для изопропанола на полиэлектролитных комплексах ХТЗ-ПАК 1-2 (1) и ХТЗ-ПАК 2-1 (2) и жидких фазах Arieson L (3) и Carbowax 1540 (4). Температура опыта на ПЭК 50°C.

Изотермы сорбции n -алканов практически линейны (n -гексан) или вогнуты к оси ординат (рис. 6). Такая форма изотерм характерна для систем, в которых взаимодействие сорбат-сорбент гораздо слабее взаимодействия сорбат-сорбат [12]. При малых давлениях количество сорбированного пара очень мало, при больших p начинается многослойная адсорбция.

Как видно из рис. 4, 5 значения V и $\ln V$ всех сорбатов для ПЭК с большим содержанием хитозана ХТЗ-ПАК 2-1 выше, чем для образца ХТЗ-ПАК 1-2. Изотермы сорбции n -алканов для этого образца также располагаются выше (рис. 6). Так как величины удерживания и концентрация сорбата в полимере отнесены к 1 г сорбента, то учитывая идентичность механизмов сорбции n -алканов на обоих образцах, можно утверждать, что полиэлектролитный комплекс ХТЗ-ПАК 2-1 имеет более развитый свободный объем. Следовательно, процесс многослойной адсорбции и конденсации на образце ХТЗ-ПАК 1-2 начинается раньше и соответствующий рост значений V имеет место при меньших a (рис. 4). Этот вывод подтверждают результаты перапорационного опыта, в котором для системы изопропанол – вода для образца ХТЗ-ПАК 2-1 получена большая проницаемость [4].

Изотермы сорбции изопропанола имеют слабо выраженную S-образную форму, в начальной области они обращены выпуклостью к оси ординат (рис. 6). Это свидетельствует о большем сродстве изопропанола к полимеру по сравнению с n -алканами. Форма изотермы характерна для многослойной адсорбции на сорбенте с высоким адсорбционным потенциалом [12].

Изопропанол на полиэлектролитном комплексе ХТЗ-ПАК 2-1, также как и n -алканы, удерживается сильнее: изотермы сорбции спирта и кривые V - a для этого образца располагаются выше (рис. 4, 6). Спирт, как полярное вещество, может сорбироваться не только за счет дисперсионных,

но и за счет специфических сил [10], и на обоих образцах он удерживается сильнее n -бутана, т.е. n -алкана с близкой средней молекулярной поляризуемостью α . Эта характеристика определяет вклад неспецифической сорбции за счет дисперсионных сил, и величина α для изопропанола и n -бутана составляет 8.2 и 8.4 Å^3 соответственно [10]. Вклад специфической составляющей сорбции может дать представление о природе и концентрации активных центров в полимере, способных к специфическим взаимодействиям и доступных молекулам спирта. Этими центрами могут быть карбоксильные группы, аминогруппы и группы атомов хитозана, содержащие кислород. Для того, чтобы выявить как связана специфическая составляющая сорбции изопропанола с составом полиэлектролита, было необходимо при сравнении характеристик удерживания исключить различие в их величинах за счет различия в величине удельного свободного объема. Для этого были рассчитаны логарифмические индексы удерживания Ковача по формуле

$$I = 100(\ln V - \ln V_n)/(\ln V_{n+1} - \ln V_n) + 100n,$$

где V , V_n , V_{n+1} – изостерические величины удерживаемых объемов в данном случае изопропанола и гомологов n -алканов с числом атомов углерода в молекуле n и $n+1$, между которыми записывается элюативная кривая спирта. Как видно из рис. 7 значения I для всех исследованных концентраций сорбата в полимере, лежат в интервале значений индекса для сорбции изопропанола на неполярной жидкой фазе Апиэзон 1 [13] и среднеполярной фазе Карбовакс 1540 [14]. Необходимо отметить, что сопоставление данных весьма условно, так как в цитируемой литературе значения I приведены для нулевых заполнений и другой температуры опыта, но тем не менее очевидно, что несмотря на то, что полиэлектролитные комплексы являются носителями исключительно сильных сорбционных центров, они проявляют себя как слабоспецифические сорбенты. Следовательно эти центры в матрице полиэлектролита ориентированы таким образом, что большая часть из них малодоступна молекулам сорбатов, что возможно вследствие их взаимной компенсации.

Для образца с большим содержанием карбоксильных групп ХТЗ-ПАК 1-2 индексы Ковача изопропанола, как и следовало ожидать, несколько выше за счет образования водородной связи молекул спирта с $-\text{COOH}$ -группами ПАК.

Работа выполнена при поддержке гранта Ведущей научной школы 00-15-97-346.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана. Материалы VI Международной конференции. М.: Изд-во ВНИРО, 1999. С. 245.

2. Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана. Материалы VII Международной конференции. М.: Изд-во ВНИРО, 2001. С. 398.
3. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 1447.
4. Агеев Е.П., Котова С.Л., Скоринова Е.Н. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1996. Т. 39. № 2. С. 323.
5. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 5. С. 294.
6. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 8. С. 1470.
7. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978. С. 10, 170.
8. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976. С. 93.
9. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир, 1987. С. 93.
10. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. С. 16.
11. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. С. 262, 278.
12. Крейчи М., Паюрек Я., Комерс Р. и др. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии. М.: Мир, 1993. С. 182.
13. Хроматографические постоянные в газовой хроматографии. М.: Изд-во стандартов, 1978. С. 163.
14. Caroff J.N. // J. Gas Chromatog. 1966. V. 4. № 6. P. 234.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ФОРМИРОВАНИЕ ВОСХОДЯЩИХ ВНУТРЕННИХ ГРАДИЕНТОВ pH
В КАПИЛЛЯРНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
СО СВОБОДНОЙ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗОЙ

© 2003 г. А. В. Иванов, А. Б. Тессман, А. В. Пирогов

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

Поступила в редакцию 20.06.2002 г.

Показана возможность индуцирования восходящих градиентов pH в капиллярах со свободной неподвижной фазой. В качестве подвижной фазы использованы буферные растворы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ переменной концентрации в водно-метанольной или водно-ацетонитрильной среде, в качестве свободной неподвижной фазы – октановая и гептановая кислоты, индуцирующие градиент pH в капилляре. Наиболее плавный восходящий градиент pH в диапазоне от 5.6 до 9.1 получен в системе 5 мкл октановой кислоты, подвижная фаза 20 мМ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в 30%-ном метаноле при скорости потока 0.2–0.3 мл/мин.

Жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой (ЖХСНФ), основанная на сочетании хроматографической техники с принципами многократной экстракции, активно развивается в последнее десятилетие [1–3]. В качестве свободной неподвижной фазы обычно используют неполярные или малополярные жидкости с достаточно высокой плотностью, практически несмешивающиеся с подвижной фазой. Хроматографический процесс проводят в двух вариантах – внутри длинных и тонких капилляров (внутренний диаметр 0.2–1.0 мм), выступающих как аналоги традиционных хроматографических колонок [4, 5], либо внутри капилляров большего диаметра, помещенных в планетарную центрифугу для более быстрого достижения экстракционных равновесий [1–3, 6]. Первый вариант в зарубежной литературе принято называть жидкостной хроматографией в открытых капиллярных трубках с параллельными потоками (PC-OTLC), второй – противоточной хроматографией (CCC) [1, 7].

К настоящему времени в ЖХСНФ накоплен значительный экспериментальный материал по препаративному разделению органических и биоорганических веществ; имеются отдельные работы по препаративному разделению неорганических ионов, например, ионов двухвалентных металлов [3, 6]. С целью дальнейшего теоретического и экспериментального развития ЖХСНФ было бы интересно подобрать системы, используемые в жидкостной колоночной хроматографии, например, в ВЭЖХ [8]. В качестве подобных “модельных” хроматографических систем можно предложить ВЭЖХ с обращенными фазами, изократическое разделение неорганических и органических ионов на поверхностно-модифицированных ионообменниках [9] и разделение ионов или молекул с использованием внутрикколоночного градиента pH [10].

До сих пор в ЖХСНФ для разделения молекул за счет изменения их гидрофобности–гидрофильности или ионов металлов за счет изменения комплексообразующих свойств экстрагирующей подвижной фазы используют внешние ступенчатые градиенты pH, формируемые последовательной сменой подвижных фаз одной природы с отличающимися значениями pH, однако, такой способ довольно трудоемок [1, 6]. Более интересным представляется формирование восходящих или нисходящих внутренних плавных градиентов pH с использованием техники хроматофокусирования [10] или индуцирования [11, 12].

Данная работа посвящена формированию индуцированных восходящих градиентов pH внутри открытых тонких капилляров со свободной неподвижной фазой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и аппаратура. В качестве реагента, индуцирующего градиент pH и одновременно являющегося неподвижной фазой, использовали октановую и гептановую кислоты (препарат фирмы “Merck”, Германия) или их смесь. В качестве подвижной фазы (элюента) использовали растворы тетрабората натрия переменной концентрации (2–20 мМ) в смеси воды с метанолом или ацетонитрилом. Все реагенты имели квалификацию ч.д.а.

Использовали хроматографическую систему высокого давления, состоящую из изократического насоса HPP-5001 шприцевого действия (“Laboratomi pristroje”, Чехия), инжектора РК-1 (Институт аналитической и прикладной химии АН Чехии) с внешней петлей 50 мкл и внутренней петлей 5 мкл для ввода индуцирующего реагента,

тефлонового (внутренний радиус 0.4 мм, длина ~200 см) или металлического (внутренний радиус 0.3 мм, длина ~350 см) капилляра с внутренним объемом 1 мл, цифрового pH-метра ОР-208/1 ("Radekis", Венгрия) с проточной микроячейкой объемом 15 мкл для измерения pH эфлюента, двухканального самописца TZ-4620 ("Laboratomi pristroje") для регистрации выходных кривых pH и разделяемых компонентов. В отдельных случаях в систему включали фотометрический детектор с переменной длиной волны UVM-6 ("Laboratomi pristroje") для проверки сигнала базовой линии.

Кислотность растворов при приготовлении контролировали с помощью цифрового pH-метра ОР-208/1 с комбинированным электродом.

Методика. Через капилляр в течение 10–20 мин пропускали элюент со значением pH, соответствующим верхнему значению градиента pH, вводили в инжектор 5 мкл (в отдельном эксперименте 50 мкл) октановой или гептановой кислоты или их смеси с нижним значением интервала pH и регистрировали pH эфлюента [11, 12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Формирование индуцированных градиентов pH. Ранее мы рассматривали формирование индуцированных нисходящих градиентов pH внутри анионообменных колонок [12]. Механизм формирования таких градиентов условно можно представить как последовательное титрование полиоснования (в данном случае – функциональных групп анионообменного сорбента) поликислотой (компонентами элюента) [11, 12]. В колонке, первоначально уравновешенной буферным раствором до высоких значений pH, происходит передача протонов от кислотных групп в составе компонентов подвижной фазы к ионизованным группам сорбента. Это и приводит к равномерному снижению pH подвижной фазы по мере продвижения ее фронта вдоль слоя сорбента в колонке. Сорбент в колонке приводит в равновесие с элюентом в кислой среде, а затем вводят в колонку индуцирующий буферный раствор с концентрацией на два и более порядков выше концентрации компонентов элюента; протонированные аминогруппы сорбента быстро титруются индуцирующим раствором с высоким значением pH и становятся нейтральными.

При этом наблюдается резкое скачкообразное увеличение (на 5–6 ед.) pH эфлюента, что связано с высокой концентрацией индуцирующего раствора. Затем pH эфлюента начинает достаточно плавно снижаться. Чем шире диапазон pH постоянной буферной емкости сорбента и элюента, тем протяженнее рабочий интервал pH градиента. Следовательно, при формировании индуцированных градиентов pH важен выбор и сорбента, и

подвижной фазы с подходящими кислотно-основными свойствами. Аналогичную, несколько модифицированную, систему можно предложить и для использования в ЖХСНФ. В этом случае неподвижной фазой может быть достаточно вязкий гидрофобный раствор амина или слабой карбоксикислоты, который одновременно будет индуцировать градиент pH внутри капилляра: нисходящего – для амина и восходящего – для карбоновой кислоты.

Выбор неподвижной фазы. В качестве свободной неподвижной фазы, индуцирующей формирование восходящего градиента pH, мы выбрали октановую и гептановую кислоты. Это слабые кислоты с практически одинаковыми константами диссоциации (1.27×10^{-5} и 1.42×10^{-5} соответственно), гидрофобные, ограниченно растворимые в воде (до 5.5 мМ – октановая и до 18.6 мМ – гептановая) и хорошо растворимые в метаноле или ацетонитриле, представляющие достаточно вязкие жидкости. Вязкость гептановой кислоты при 20°C (3.40 сП) заметно ниже, чем октановой (5.83 сП) [13]. При "титровании" такой неподвижной фазы разбавленным раствором слабого основания значение pH эфлюента, как и требуется, будет увеличиваться плавно. Неподвижную фазу (5–50 мкл) периодически вводили в тефлоновый или металлический капилляр с помощью инжектора, ждали завершения градиента, т.е. совпадения pH эфлюента и pH подвижной фазы до капилляра, и вводили очередную порцию кислоты для формирования следующего градиента pH. Особенностью такого подхода является практически полный расход неподвижной фазы в ходе формирования градиента pH, что создает преимущество – из капилляра легко удалить неподвижную фазу в случае необратимой сорбции разделяемых компонентов.

Выбор подвижной фазы. Для того, чтобы подвижная фаза обладала буферной емкостью в более широком диапазоне pH, она должна включать слабые основания или амфолиты с равномерно распределенными значениями констант диссоциации в данном интервале pH. Мы выбрали в качестве подвижной фазы (элюента) боратный буферный раствор. Поскольку свободной неподвижной фазой в данном случае является гидрофобная кислота, то для ее частичного растворения в элюент добавляли метанол (20–40 об. %) или ацетонитрил (20–30 об. %). Типичные восходящие градиенты pH при варьировании концентрации тетрабората натрия от 2 до 20 мМ представлены на рис. 1. Через 3–5 мин (в зависимости от скорости элюента) после введения октановой кислоты в систему регистрировали скачкообразное снижение pH эфлюента от 9–9.2 до 4.8–5.9. Очевидно, что в этот момент из колонки выходит часть кислоты, не сорбированная на стенках капилляра. Остальная кислота распределяется

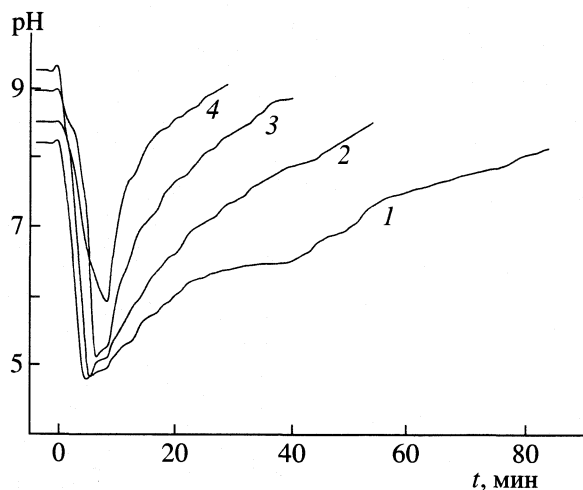


Рис. 1. Градиенты pH, полученные внутри капилляра ($V_{\text{внутр}} = 1$ мл) в системе: неподвижная фаза – 5 мкл октановой кислоты, элюент – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в 30%-ном метаноле (1 – 2, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20 мМ) при скорости 0.5 мл/мин.

вдоль стенок капилляра и постепенно нейтрализуется боратным буферным раствором, при этом pH эффлюента плавно увеличивается до pH исходного боратного буферного раствора. Заметим, что градиенты, полученные в тефлоновом и металлическом капиллярах при сохранении остальных условий эксперимента, практически полностью совпадают.

Влияние концентрации элюента. При использовании 2 мМ боратного раствора в 30%-ном метаноле и скорости элюента 0.5 мл/мин время вос-

ходящего градиента pH от 4.85 до 8.20 составило ~80–85 мин, а объем элюента, пошедшего на формирование градиента, равен 22.5–24.0 внутренним объемам капилляра (рис. 1, кривая 1). Заметим, что при повышении концентрации боратного буферного раствора до 5, 10 и 20 мМ и при той же скорости подачи элюента время градиента pH сокращалось пропорционально и составило 45–48, 28–30 и 12–14 мин соответственно (рис. 1, кривые 2–4). Начальная точка восходящего градиента pH при этом сдвигается в область более высоких значений pH: от 4.85 в случае 2 мМ боратного раствора до 5.95 для 20 мМ боратного раствора (таблица). При этом форма градиента меняется от почти линейной (рис. 1, кривая 1) до экспоненциальной (кривая 4), т.е. pH более резко меняется в области от нижней точки градиента до 6.5–7.5 (другими словами, в области буферной емкости кислоты).

Увеличение вводимого объема октановой кислоты до 50 мкл приводит к значительному увеличению протяженности градиента pH. Так, при использовании 20 мМ боратного буферного раствора значение pH эффлюента от начальной точки градиента (4.80) изменилось до 5.80 более чем за 45 мин, поэтому в дальнейшем в капилляр вводили только 5 мкл кислоты, используя внутреннюю петлю инжектора. Увеличение содержания метанола в элюенте до 40 % также сокращает время, требуемое для формирования градиента pH, аналогичный эффект наблюдали и при замене метанола на такое же содержание ацетонитрила, что связано с заметным увеличением растворимости октановой кислоты (от 5.5 мМ – в воде, 13 мМ – в

Исследованные системы со свободной неподвижной фазой для индуцирования восходящих градиентов pH

V	c	pH_0	v	pH	τ	$V_{\text{пф}}$
5	2	8.30	0.5	4.85–8.20	80–85	40.0–42.5
5	5	8.60	0.5	4.95–8.40	45–48	22.5–24.0
5	10	8.95	0.5	5.20–8.90	28–30	14.0–15.0
5	20	9.25	0.5	5.95–9.10	13–14	6.5–7.0
50	20	9.25	0.5	4.80–5.80	45	22.5
5	(20)	9.10	0.5	5.95–9.00	9–10	4.5–5.0
5	20	9.15	0.5	5.95–9.05	9	4.5
5	20	9.25	0.2	5.65–9.05	35–37	7.0–7.4
5	20	9.25	0.3	5.80–9.10	24–25	7.2–7.5
5	20	9.25	0.4	5.95–9.10	18–19	7.2–7.6
5	5	8.60	0.3	4.75–8.30	70–75	21.0–22.5
5	5	8.60	0.3	4.60–8.40	47–48	14.1–14.5
5	5	8.60	0.3	4.70–8.40	60–62	18.0–18.6

Озоначения: V – объем неподвижной фазы, мкл (предпоследняя строка – гептановая кислота, последняя – ее смесь (1 : 1) с октановой кислотой, в остальных случаях – октановая кислота); c – концентрация $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в 30%-ном (или 40%-ном – в скобках) метаноле, мМ; pH_0 – значения pH в ПФ; v – скорость ПФ, мл/мин; pH и τ – диапазон и время (мин) градиента pH; $V_{\text{пф}}$ – объем ПФ, выраженный во внутренних объемах капилляра.

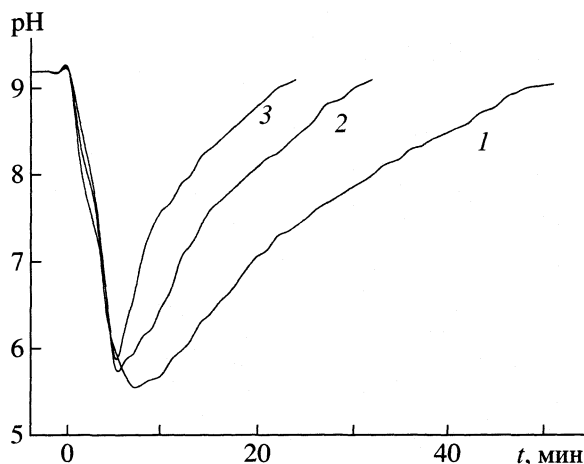


Рис. 2. Градиенты pH, полученные при использовании 20 мМ раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в 30%-ном метаноле в качестве элюента при различной скорости подачи: 1 – 0.2, 2 – 0.3, 3 – 0.4 мл/мин. Остальные условия – см. рис. 1.

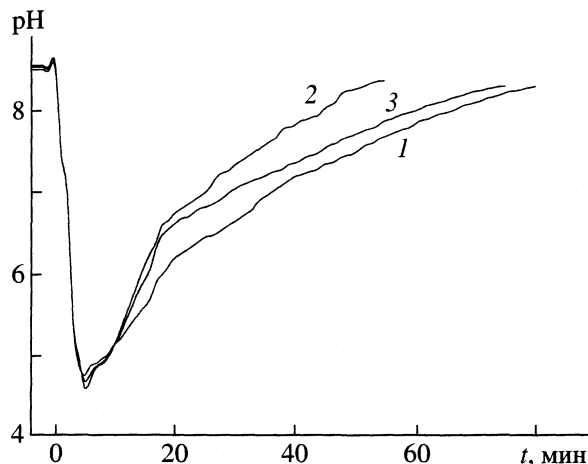


Рис. 3. Влияние природы неподвижной фазы на профиль градиента pH в системе: элюент – 5 мМ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в 30%-ном метаноле, 0.3 мл/мин, неподвижная фаза – 5 мкл октановой (1), гептановой (2) и смеси (1 : 1) этих кислот (3).

30%-ном метаноле и до 17–18 мМ – в 30%-ном ацетонитриле или 40%-ном метаноле). Так, при использовании 40%-ного метанола и 30%-ного ацетонитрила получили практически одинаковые градиенты pH.

Влияние скорости подачи элюента. В работе варьировали скорость подачи элюента от 0.2 до 0.5 мл/мин. При повышении скорости форма градиента так же, как и при увеличении концентрации боратного буферного раствора, становится экспоненциальной (рис. 2, кривые 1–3), а время достижения конечной точки градиента pH сокращается пропорционально (таблица). При этом объем подвижной фазы, пошедшей на формирование градиента pH, составляет от 7 до 7.5 внутренних объемов капилляра, в соответствии с предположением о том, что в капилляре во всех экспериментах удерживается практически постоянный объем неподвижной фазы. Начальная точка градиента при увеличении скорости потока смещается от pH 5.65 до 5.95 (таблица).

На наш взгляд, наиболее интересными с практической точки зрения выглядят градиенты, полученные в системе 10 мМ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в 30%-ном метаноле при скорости 0.5 мл/мин (рис. 1, кривая 3) и 20 мМ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в 30%-ном метаноле при скорости 0.2–0.3 мл/мин (рис. 2, кривые 1, 2) – градиент в этом случае еще достаточно плавный, а время его формирования составляет 25–35 мин. Такие градиенты можно применять при препаративном разделении веществ, находящихся в молекулярной форме при низких значениях pH, следовательно, лучше распределяющихся в малополярной неподвижной фазе, и диссоциирующих в нейтральной и слабощелочной областях pH и при этом переходящих в более полярный элюент.

Можно провести аналогию между распределительной обращенно-фазовой хроматографией и предлагаемым вариантом ЖХСНФ. Сигнал базовой линии эффлюента, полученный при 280 нм, сначала увеличивается на ~0.1 оптических ед. вследствие резкого понижения pH в системе, но потом изменяется очень плавно на протяжении всего градиента pH, что позволяет на его фоне детектировать компоненты, поглощающие в УФ-области.

Влияние природы свободной неподвижной фазы. Октановая и гептановая кислоты значительно отличаются по растворимости и по вязкости в воде. С целью изучения влияния этих параметров на формирование градиента pH эксперимент проводили при скорости 0.3 мл/мин. В качестве элюента использовали 5 мМ раствор тетрабората натрия в 30%-ном метаноле. При введении в систему 5 мкл октановой кислоты получили плавный, практически линейный градиент pH в диапазоне от 4.75 до 8.30 в течение 65–70 мин (рис. 3, кривая 1). В случае гептановой кислоты время градиента pH в диапазоне 4.60 – 8.40 составило 48 мин, а градиент приобрел экспоненциальную форму (рис. 3, кривая 2), что гептановая кислота легче растворяется в водно-метанольном элюенте и, вероятно, поэтому быстрее нейтрализуется тетраборатом натрия, входящим в состав такого элюента.

Использование смеси октановой и гептановой кислот (1 : 1) приводит к разделению начального участка градиента pH на два практически линейных участка, что объясняется различиями в растворимости и вязкости (рис. 3, кривая 3). Вероятно, начальный участок градиента с более резким изменением pH можно сгладить, добавив в подвижную фазу слабое основание или амфолит с

буферной емкостью в области рН 6.5–7.5, например, гистидин, ранее использованный нами в качестве компонента подвижной фазы при индуцировании нисходящих градиентов рН в колонках, заполненных кремнеземами с привитыми олигоэтиленаминами [12].

Выбранная пара “элюент – свободная неподвижная фаза” (боратный буферный раствор – октановая кислота) подходит для формирования индуцированных восходящих градиентов рН в противоточной хроматографии внутри длинных и тонких капилляров, помещенных в планетарную центрифугу [1, 2]. В этом случае можно ожидать, что градиенты рН станут более плавными за счет многократных взаимодействий неподвижной фазы и буферной подвижной фазы. Однако объем кислоты, используемой в качестве неподвижной фазы, необходимо значительно увеличить, поскольку в противоточной хроматографии обычно используют капилляры с гораздо большим (до нескольких десятков миллиметров) внутренним объемом.

Аналогичный подход можно применить и для формирования нисходящих градиентов рН внутри капилляров с использованием техники индуцирования, выбрав в качестве свободной неподвижной фазы гидрофобный полиамин с достаточно высокой вязкостью, а в качестве элюента – раствор слабых кислот или амфолитов в водно-органической фазе.

Авторы выражают глубокую признательность профессору К. Шлайсу (Институт аналитической и прикладной химии АН Чехии, г. Брно) за предо-

ставленное оборудование и помощь при проведении эксперимента. Работа выполнена при финансовой поддержке ИНТАС (грант № 00-00782).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Counter-Current Chromatography / Ed. by J.M. Menet, D. Thiebaut. N.Y.; Basel: Marcel Dekker, 1999. 278 p.
2. Zolotov Yu.A., Spivakov B.Ya., Maryutina T.A. // *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 1989. V. 35. S. 938.
3. Марютина Т.А., Федотов П.С., Спиваков Б.Я. // *Журн. аналит. химии.* 1997. Т. 52. № 12. С. 1263.
4. Slais K., Horka M. // *J. High Resol. Chromatogr.* 1993. V. 16. P. 194.
5. Slais K., Horka M. // *J. Microcol. Sep.* 1993. V. 5. P. 63.
6. Kitazume E., Higashiyama T., Sato N. et al. // *Anal. Chem.* 1999. V. 71. P. 5515.
7. Slais K., Horka M., Kleparnik K. // *J. Chromatogr.* 1992. V. 605. P. 167.
8. Shpigun O.A., Ivanov A.V. // *Abstr. 2-nd International Congress on Counter-Current Chromatography (CCC-2002).* China, Beijing, 2002. P. 17.
9. Пирогов А.В. // *Журн. аналит. химии.* 2000. Т. 55. № 12. С. 1285.
10. Nesterenko P.N., Ivanov A.V. // *Mendeleev Comm.* 1994. № 5. P. 174.
11. Janeczek M., Slais K. // *Chromatographia.* 1993. V. 36. P. 246.
12. Иванов А.В., Нестеренко П.Н. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1999. Т. 42. № 2. С. 122.
13. Weissberger A. *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purifications.* N. Y.; L.; Sydney; Toronto: Wiley, 1970. 1042 p.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 669.871.5

ГАЛЛАМНО-ОБМЕННЫЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2003 г. И. А. Тихомиров, А. А. Орлов, Д. Г. Видяев

Томский политехнический университет

E-mail: vidyaev@phtd.tpu.edu.ru

Поступила в редакцию 16.07.2002 г.

Определены значения коэффициента разделения (α) щелочных металлов в галламно-обменных системах LiGa–NaOH, LiGa–KOH, KGa–NaOH. Для систем LiGa–NaOH, LiGa–KOH изучена зависимость α от температуры и концентрации обменивающихся фаз. Определены кинетические параметры элементного обмена лития, натрия, калия. Показано, что константа скорости элементного обмена в исследованном интервале температур описывается уравнением Аррениуса. Для этого уравнения рассчитаны значения энергии активации реакции обмена и постоянная интегрирования. Проведено сравнение полученных данных с разделительными и кинетическими характеристиками амальгамно-обменных систем. Предложен галламно-обменный метод разделения щелочных металлов.

В настоящее время щелочные металлы нашли широкое применение в различных областях промышленности, в том числе и в атомной технике и ядерной энергетике. В частности, литий используется в качестве замедлителя в ядерных реакторах, натрий – как теплоноситель. При этом предъявляются высокие требования к чистоте используемых металлов или их соединений.

На практике разделение и очистка щелочных металлов в промышленных масштабах осуществляется амальгамно-обменным методом [1, 2]. Основным его недостатком является использование в больших количествах высокотоксичной ртути, что приводит к загрязнению окружающей среды, усложнению средств и техники безопасности разделительного производства. В связи с этим приобретают актуальность работы направленные на создание эффективных и экологически безопасных методов разделения щелочных металлов.

Нами разработан галламно-обменный метод очистки и разделения щелочных металлов [3], в котором вместо токсичной амальгамы используется экологически безопасное интерметаллическое соединение галлия со щелочным металлом – галлама. Данное сообщение посвящено изучению разделения пар щелочных металлов Li и Na, Li и K, Na и K при обмене между галламой и раствором гидроксидов этих металлов.

Обычными характеристиками эффективности того или иного метода разделения, в частности, галламно-обмена служат коэффициент разделения α и кинетические параметры процессов обмена и разложения интерметаллического соединения (галламы) при контакте с водными растворами гидроксида щелочного металла. Скорость обмена

зависит от скорости электрохимических реакций на поверхности раздела фаз и от скорости подвода реагирующих веществ из объема фаз к поверхности их раздела. Поэтому задачей проводимых исследований было определение значений коэффициента разделения указанных пар щелочных металлов и кинетических параметров обменного процесса, с целью оценки эффективности использования галламно-обменных систем для разделения и очистки щелочных металлов.

Галламу для опытов получали прямым растворением металлического лития марки ЛЭ-1 в галлии квалификации “х.ч.” (с содержанием основного вещества 99.99%) [3]. Для приготовления растворов гидроксидов использовали реактивы NaOH и KOH квалификации “х.ч.” и дистиллированную воду.

Схема экспериментальной лабораторной установки приведена на рис. 1. Опыты по обмену проводились в цилиндрической ячейке 1 диаметром 30 мм, имеющей водяную рубашку. С помощью термостата 2 в ячейке поддерживалась заданная температура. При проведении опытов в стакан заливались галлама 4, а сверху нее раствор гидроксида 3. Перемешивание фаз осуществлялось с помощью пропеллерной мешалки 5, вращаемой электродвигателем 6 со скоростью от 750 до 800 об/мин. Галлама при перемешивании не диспергировалась (не разбивалась на зерна). Площадь контакта фаз находилась как площадь конуса, образуемого при вращении мешалки на границе раздела фаз – галламы и раствора.

По окончании опыта раствор гидроксида отбирался из обменной ячейки сверху, галлама сливалась через кран 7. Галлама разлагалась дистил-

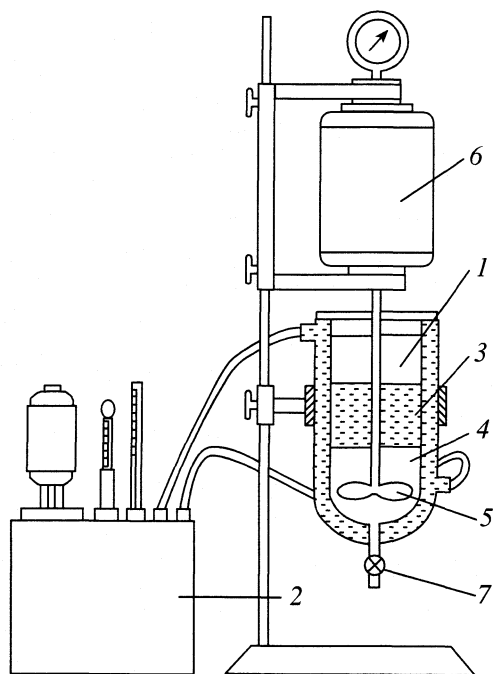


Рис. 1. Схема экспериментальной лабораторной установки. Пояснения в тексте.

лированной водой. В растворе, полученном после разложения галламы, и в растворе гидроксида, отобранном из обменной ячейки, на пламенном фотометре ФПА-2 определялось содержание разделяемых компонентов.

Эксперименты показали, что равновесное состояние в системах LiGa–NaOH, LiGa–KOH и KGa–KOH наступает примерно через 15 мин. Коэффициент разделения α вычисляли для всех систем по результатам серии опытов.

Установлено, что значения коэффициента разделения Li и Na, Li и K в соответствующих галламно-обменных системах зависят от температуры, концентрации галламы и раствора. Влияние этих факторов показано на рис. 2–4.

Для системы KGa–NaOH опыты проводили при следующих начальных условиях: концентрации галламы калия 0.92 моль/л, концентрации водного раствора гидроксида натрия 4.0 моль/л и температуре 40°C; при указанных условиях $\alpha = 1.7$.

Для всех систем по методике [2, 4, 5] были рассчитаны кинетические параметры процесса обмена щелочных элементов (лития, натрия, калия) – константа скорости обменной реакции (K_0), плотность обменного тока (I_0), время полуобмена (τ_0).

Экспериментальные значения кинетических параметров процесса обмена для систем LiGa–NaOH, LiGa–KOH сведены в таблицу.

Для системы KGa–NaOH получены следующие значения кинетических параметров: $\tau_0 = 39$ с, $I_0 = 30.22$ кА/м², $K_0 = 1.51 \times 10^{-2}$ см/с.

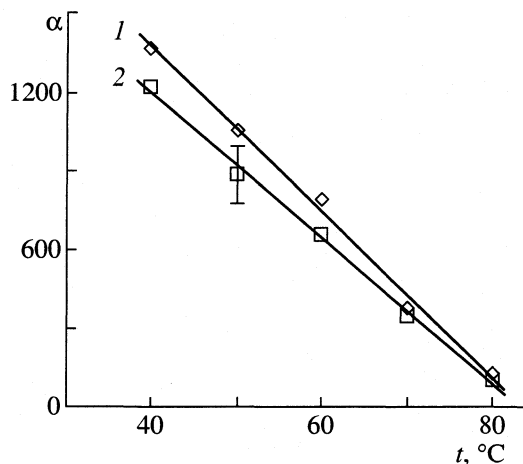


Рис. 2. Зависимости коэффициента разделения (α) от температуры (t) при начальных концентрациях галламы – 0.95 моль/л, растворов гидроксидов – 4.0 моль/л для систем LiGa–NaOH (1) и LiGa–KOH (2).

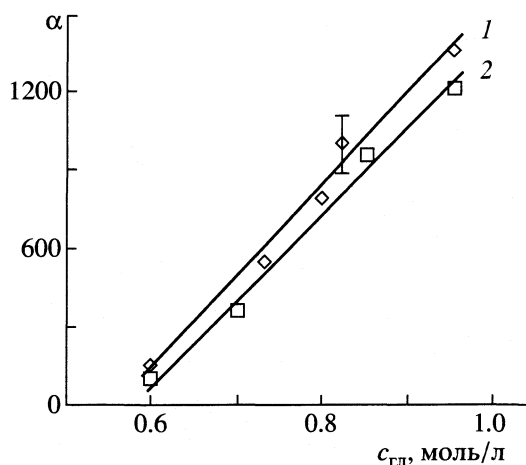


Рис. 3. Зависимости коэффициента разделения (α) от концентрации галламы лития ($c_{ГЛ}$) при начальной концентрации растворов гидроксидов – 4.0 моль/л и 40°C. Обозначения см. рис. 2.

Графики, построенные в координатах $\ln K_0 - 10^3/T$ (рис. 5), представляют собой прямые, т.е. константа скорости элементарного обмена в исследованном интервале температур описывается уравнением Аррениуса

$$\ln K_0 = -E_0/RT + K'_0,$$

где E_0 – энергия активации реакции элементарного обмена, Дж/моль; R – газовая постоянная, Дж/(моль К); K_0 – константа скорости обмена, см/с; K'_0 – постоянная интегрирования, см/с. Для систем LiGa–NaOH и LiGa–KOH нами определены значения энергии активации реакции обмена и постоянная интегрирования, которые соответственно равны: $E_0 = 13.44 \pm$

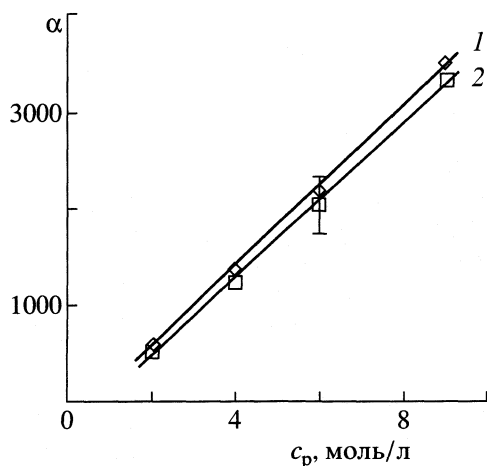


Рис. 4. Зависимости коэффициента разделения (α) от концентрации раствора гидроксида лития (c_p) при начальной концентрации галламы – 0.95 моль/л и 40°C. Обозначения см. рис. 2.

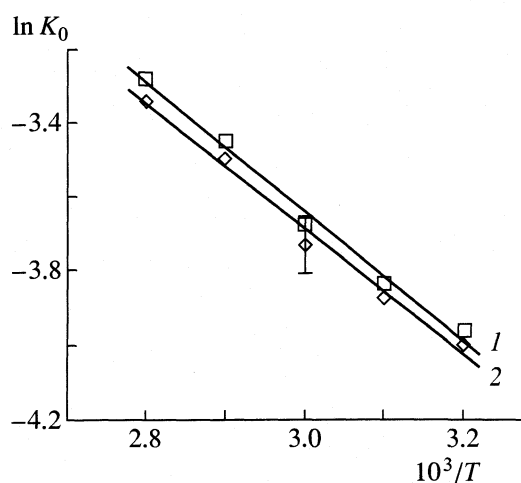


Рис. 5. Зависимости константы скорости обмена (K_0 , см/с) от температуры (T , К) при начальных концентрациях: галламы – 0.95 моль/л, растворов гидроксидов – 4.0 моль/л. Обозначения см. рис. 2.

± 0.76 кДж/моль; $K'_0 = 1.18$ см/с и $E_0 = 14.13 \pm \pm 1.10$ Дж/моль; $K'_0 = 1.48$ см/с.

Сравнение полученных нами констант скорости элементарного обмена в системах LiGa–NaOH, LiGa–KOH и KGa–NaOH позволяет сделать вывод, что при 40°C скорость обмена во всех системах приблизительно одинакова. Кроме того, плотность обменного тока во всех исследованных системах довольно большая и достигает десятков кА/м².

Сопоставление полученных данных с данными по кинетике разложения галлам при контакте с водным раствором гидроксида [3, 6] показало, что для систем LiGa–NaOH и LiGa–KOH величина отношения K_0/K_p (где K_p – константа скорости разложения галламы) в исследованном интервале температур меняется от 40.9 при 80°C до 77.2 при 40°C и от 39.9 до 76.3 соответственно. В системе KGa–NaOH отношение K_0/K_p составило 70.6. Следовательно, в данных системах скорость процесса обмена значительно превышает скорость процесса разложения, и можно утверждать, что в них возможно многократное умножение однократного эффекта разделения.

Сравнение кинетических параметров обмена щелочных металлов в галламно-обменных системах LiGa–NaOH, LiGa–KOH, KGa–NaOH и аналогичных амальгамно-обменных системах [1, 2] показало, что скорость элементарного обмена в галламно- и соответствующих амальгамных системах примерно одинакова.

В галламно-обменных системах LiGa–NaOH и LiGa–KOH значения α при 40°C почти на порядок ниже, чем в аналогичных амальгамных системах при 20°C [1]. Несмотря на это, высокие значения коэффициентов разделения в галламно-обменных системах позволяют получить существенную очистку щелочных металлов друг от друга (95–99%) уже при однократном проведении обмена.

Для галламно-обменной системы KGa–NaOH при 40°C значение коэффициента разделения примерно вдвое ниже, чем в соответствующей амальгамной системе при 20°C [2]. Однако, скорость элементарного обмена в данной системе значительно превышает скорость разложения галламы калия, что позволяет многократно умножить однократный эффект разделения.

В целом, хорошая кинетика элементарного обмена, высокие значения коэффициента разделения щелочных металлов (лития, калия, натрия) в исследованных галламно-обменных системах и экологическая безопасность галламно-обменного метода указывают на перспективность его использования для разделения и очистки щелочных металлов (лития, натрия, калия).

Кинетические параметры процесса обмена между галламой лития и водным раствором гидроксида натрия (калия)

Обозначения: τ_0 – время полуобмена, с; I_0 – плотность тока обмена, кА/м²; K_0 – константа скорости обмена, см/с.

$t, ^\circ\text{C}$	τ_0	I_0	$K_0 \times 10^2$	τ_0	I_0	$K_0 \times 10^2$
LiGa–NaOH			LiGa–KOH			
40	27	35.74	1.83	25	37.58	1.90
50	24	40.58	2.08	22	42.46	2.15
60	19	46.97	2.41	18	50.35	2.55
70	14	57.89	2.97	13	62.68	3.18
80	10	69.31	3.55	9	74.10	3.76

Обозначения: τ_0 – время полуобмена, с; I_0 – плотность тока обмена, кА/м²; K_0 – константа скорости обмена, см/с.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации (код проекта ТОО-7.4-897).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Константинов Б.П., Алимова И.А. // Журн. прикл. химии. 1962. Т. 35. № 10. С. 2266.
2. Константинов Б.П., Алимова И.А. // Там же. 1962. Т. 35. № 9. С. 1908.
3. Тихомиров И.А., Орлов А.А., Видяев Д.Г., Чумаков Д.Н. Разделение щелочных металлов в галламно-обменных системах. Томск. 1999. 30 с. Деп. в ВИНТИ 9.03.99, № 669-В99.
4. Константинов Б.П., Киселев Б.П., Скребцов Г.П. // Радиохимия. 1960. Т. 2. № 1. С. 44.
5. Цивадзе А.Ю., Левкин А.В., Князев Д.А., Клиньский Г.Д. // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. № 7. С. 1757, 1758.
6. Тихомиров И.А., Лавренко П.И., Орлов А.А., Видяев Д.Г. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 1. С. 30.

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИМИНА
С АМИНОКИСЛОТАМИ В ВОДЕ

© 2003 г. П. В. Лапшев, С. В. Куликов, И. В. Терехова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: pvl@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 08.02.2002 г.

Показано, что взаимодействие боковых групп большинства аминокислот с тиминном и процесс их дегидратации не вносят определяющего вклада в коэффициенты их парных взаимодействий. Предположено, что взаимодействие тимина с аминокислотами локализовано вблизи заряженных групп цвиттер-иона и контролируется кислотно-основным взаимодействием между NH_3^+ -группами аминокислот и активными центрами тимина – атомами O2 и O4. Установлено, что аммонийная группа аминокислоты по сравнению с карбоксильной группой в большей мере способствует взаимодействию, понижая эндотермический вклад от эффекта дегидратации боковых групп; в случае ассоциации аминокислот с тиминном преобладает экзотермический эффект их взаимодействия, при ее отсутствии – эндотермический эффект дегидратации исследованных молекул.

Взаимодействия аминокислот (АК) с основаниями нуклеиновых кислот в водных растворах представляются перспективными в качестве модельных для исследования таких фундаментальных биохимических реакций, как взаимодействие пептид–нуклеиновая кислота [1–5]. В продолжение этих исследований [6–10] в данной работе изучено взаимодействие широкого ряда АК с тиминном (Thy). На основе полученных энтальпийных характеристик этого взаимодействия исследована роль слабых и специфических сил во взаимодействии; рассчитаны термодинамические характеристики ассоциации и рассмотрено влияние природы, структуры и сольватного состояния изученных соединений на их взаимодействие друг с другом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При 298.15 К с помощью изотермического калориметра с ячейкой объемом 17 мл измерены энтальпии растворения тимина в водных растворах следующих аминокислот: глицина (Gly), L-α-аланина (L-α-Ala), L-валина (L-Val), L-лейцина (L-Leu), L-пролина (L-Pro), DL-метионина (DL-Met), L-гистидина (L-His), L-фенилаланина (L-Phe), L-триптофана (L-Trp), DL-треонина (DL-Thr), L-аспарагина (L-Asn), L-глутамина (L-Gln), L-лизин-гидрохлорида (L-Lys HCl), L-аргинин-гидрохлорида (L-Arg HCl), L-аспарагиновой (L-Asp) и L-глутаминовой кислот (L-Glu). Ошибка измерений тепловых эффектов не превышала 0.03 Дж.

Навески Thy (“Sigma”) растворялись в водных растворах аминокислот различной концентрации

(0.005–0.5 моль/кг) с целью получения энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий с использованием уравнения:

$$\Delta_{\text{tr}}H_x(w \rightarrow w + y)/m_y = 2h_{xy} + 3m_y h_{xyy} + 3m_x h_{xxy},$$

где $\Delta_{\text{tr}}H_x(w \rightarrow w + y)$ – энтальпия переноса Thy (x) из воды в водные растворы аминокислот (y); m_x и m_y – молярности соответствующих веществ (x и y) трехкомпонентного раствора; h_{xy} , h_{xyy} и h_{xxy} – энтальпийные гетеротактические коэффициенты парных и тройных взаимодействий. Значения h_{xy} и h_{xyy} рассчитывались линейным методом наименьших квадратов [11, 12].

Значения h_{xy} служат критерием для разделения слабых и сильных взаимодействий и косвенно указывают на возможность ассоциации (если они отрицательны и аномально велики по модулю). Основным критерием, указывающим на возможность ассоциации, является вид зависимости $\Delta_{\text{tr}}H_x(m_y/m_x)$. В случае ассоциации значения $\Delta_{\text{tr}}H_x$ после резкого убывания должны становиться постоянными с увеличением m_y/m_x .

Термодинамические функции ассоциации рассчитывались с помощью программы “HEAT” [13], в которой поиск неизвестных параметров ($\lg k$, $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$) сводится к численной минимизации критерияльной функции F по искомым параметрам.

Использовались АК фирм “Sigma” и “Reanal”, последние дополнительно очищались перекристаллизацией из водно-этанольного раствора. Все реактивы сушились в течение 4 суток под вакуумом при 60°C. Подробно методика проведения эксперимента изложена в работах [9, 14, 15].

Таблица 1. Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий (h_{xy} , кДж кг моль⁻²) тимина с аминокислотами в воде при 298.15 К*

Аминокислота	pH	$-h_{xy}$
Gly	5.58 (0.05)	8.2 (0.7)
L- α -Ala	6.02 (0.10)	4.3 (0.8)
L-Val	5.97 (0.05)	-0.1 (0.8)
L-Leu	4.46 (0.15)	-7.8 (2.6)
L-Pro	6.02 (0.10)	23.2 (0.4)
DL-Met	6.34 (0.20)	2.1 (0.2)
L-His	7.75 (0.10)	9.6 (2.8)
L-Phe	5.95 (0.05)	27.0 (6.5)
L-Trp	6.08 (0.15)	73.2 (3.4)
DL-Thr	5.44 (0.15)	-5.3 (3.2)
L-Asn	4.05 (0.05)	23.7 (4.6)
L-Gln	5.11 (0.05)	11.7 (1.5)
L-Lys HCl	5.40 (0.20)	12.5 (1.3)
L-Arg HCl	5.30 (0.15)	21.2 (3.3)
L-Asp	2.83 (0.20)	43.0 (7.6)
L-Glu	2.96 (0.05)	85.1 (17.0)

*В скобках указаны величины погрешности, рассчитанные по критерию Стьюдента с учетом 95%-ной доверительной вероятности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены значения коэффициентов парных взаимодействий Thy с АК в воде, которые практически для всех АК с Thy отрицательны, что может быть объяснено преобладанием экзотермического эффекта взаимодействия изученных биомолекул над эндотермическим эффектом их дегидратации [14]. Следует отметить, что отрицательные значения h_{xy} наблюдались нами также для взаимодействия б-азаурацила с аминокислотами в воде (в случае урацила, цитозина, кофеина и аденина значения h_{xy} были как отрицательными, так и положительными) [14].

Среди изученных систем была обнаружена ассоциация для пар Thy + Pro, Thy + Trp и Thy + Asp, которая в воде осуществляется, по нашему мнению, за счет специфических сил (π - π -электронных взаимодействий, H-связей, ион-дипольных

взаимодействий и др.) [16–18]. Значения термодинамических функций ассоциации приведены в табл. 2. Ассоциацию Thy с Trp можно объяснить взаимодействием электронодонорной индольной системы указанной аминокислоты с пиримидиновым кольцом нуклеинового основания посредством π - π -перекрывания с частичным переносом заряда [19, 20].

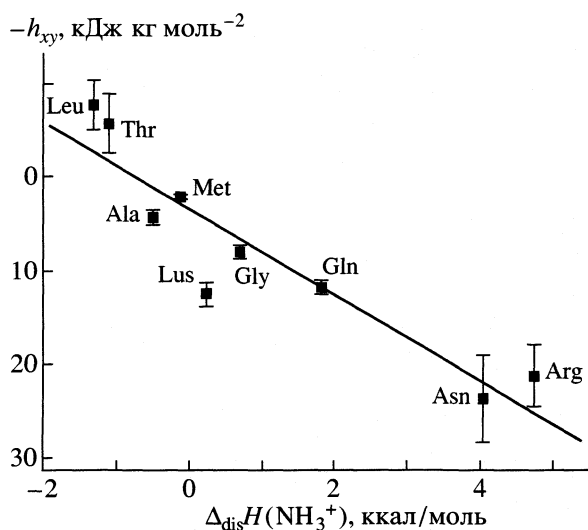
Обычно считается, что структура таких ассоциатов с ароматическими молекулами подобна “сэндвичу”, и их образование сопровождается значительным экзoeffектом. Нами не обнаружена ассоциация тимина с другими ароматическими аминокислотами (Phe и His). Для образования ассоциатов за счет π - π -электронных взаимодействий необходимо, чтобы молекулы взаимодействующих веществ конфигурационно подходили друг к другу, т.е. осуществлялось “узнавание” молекул. По нашему мнению, отсутствие ассоциации с Phe и His может быть обусловлено стерическим несоответствием ароматических колец указанных аминокислот пиримидиновому кольцу тимина.

Для системы Thy + Pro можно предположить возможность образования слабых ассоциатов за счет связывания между цвиттер-ионом и боковыми группами нуклеинового основания (NH, CO). В случае взаимодействия Thy с Gly, L- α -Ala, L-Val, L-Leu, DL-Met, DL-Thr коэффициенты парных взаимодействий сравнительно невелики, что исключает возможность ассоциации. При изучении термодинамики взаимодействия молекул различного сорта в воде учитывают параллельно протекающие и конкурирующие процессы их взаимодействия (экзoeffект) и дегидратации (эндoeffект). В случае, когда существует линейная зависимость h_{xy} (ΔH_{hydr}), можно делать вывод о наличии слабого взаимодействия между молекулами растворенного вещества, которое сопровождается их частичной дегидратацией [21].

Нами не обнаружено какой-либо зависимости между энтальпией гидратации аминокислот и h_{xy} в случае их взаимодействия с тиминем. Отсутствие указанной зависимости в нашем случае может быть объяснено значительной конкуренцией между двумя указанными процессами, без преобладания какого-либо из них и свидетельствует о

Таблица 2. Термодинамические функции комплексообразования тимина с аминокислотами в воде при 298.15 К

Соединение	K_c , кг/моль	$-\Delta_c G$	$-\Delta_c H$	$-\Delta_c S$, Дж/(моль К)
		кДж/моль		
L-Pro	10.9 (3.2)	5.9 (1.8)	7.7 (2.3)	5.9 (1.8)
L-Trp	18.1 (6.3)	7.2 (2.2)	11.0 (3.7)	12.9 (3.9)
L-Asp	31.6 (9.5)	8.6 (2.6)	12.2 (4.1)	12.3 (3.7)



Зависимость коэффициентов парных взаимодействий Thy с аминокислотами в воде (h_{xy}) от энтальпий диссоциации цвиттер-ионных аммонийных групп аминокислот ($\Delta_{diss}H$).

том, что влияние растворителя на процесс взаимодействия не является управляющим фактором.

Вследствие того, что взаимодействие между боковыми группами АК и тимина не обнаружено, была предположена возможность кислотно-основного взаимодействия между концевыми группами АК и боковыми группами тимина (NH , CO). С этой целью были рассмотрены зависимости h_{xy} от энтальпий диссоциации (ΔH_{diss}) [22] концевых групп (NH_3^+ , COO^-) аминокислот. Нами была обнаружена зависимость коэффициентов парных взаимодействий от энтальпии диссоциации цвиттер-ионных аминокислот (рисунок). Основной вклад во взаимодействие между указанными АК и Thy, по-видимому, вносит кислотно-основное взаимодействие между цвиттер-ионной аминокислотной группой аминокислоты и атомами O2 и O4 тимина, которые являются его активными центрами [23]. Зависимость, изображенная на рисунке, показывает, что с усилением основных свойств NH_3^+ группы экзoeffект взаимодействия возрастает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Burley S.K., Wang A.H.J. // *Acta Crystallogr.* C. 1987. V. 43. P. 797.
- Nitishk S., Prasad O.R. // *J. Comput. Chem.* 1986. V. 7. № 20. P. 30.
- Nitishk S., Prasad O.R., Roychoudhry M. // *Ibid.* 1986. V. 7. P. 13.
- Smith J.L. // *Acta Crystallogr.* 1981. V. 37. P. 1095.
- Bunick G. // *Ibid.* 1982. V. 38. P. 575.
- Ланушев П.В., Куликов О.В. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1997. № 5. С. 932.
- Ланушев П.В., Куликов О.В. // *Там же.* 1999. № 2. С. 289.
- Kulikov O.V., Lapshev P.V., Parfenyuk E.V. // *Mendeleev Commun.* 1995. V. 2. P. 72.
- Ланушев П.В., Куликов О.В., Парфенюк Е.В. // *Биофизика.* 1996. Т. 41. № 6. С. 1157.
- Ланушев П.В., Куликов О.В. // *Коорд. химия.* 1998. Т. 24. № 6. С. 476.
- Desnoyers J.E., Perron G., Avedikian L., Moler J.P. // *J. Solut. Chem.* 1976. V. 5. P. 631.
- McMillan W.G., Mayer J.E. // *J. Chem. Phys.* 1945. V. 13. P. 276.
- Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // *Журн. неорган. химии.* 1982. Т. 27. № 9. С. 2169.
- Ланушев П.В. Термодинамические характеристики и закономерности взаимодействия аминокислот и пептидов с основаниями нуклеиновых кислот, их производными и β -циклодекстрином в воде: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: Ин-т химии растворов, 1998. 151 с.
- Абросимов В.К., Агафонов А.В., Чумакова Р.В. и др. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001. С. 184–254.
- Cesaro A., Russo E., Crescenzi V. // *J. Phys. Chem.* 1976. V. 80. P. 335.
- Lilley T.H., Linsdell H., Maestre A. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992. V. 88. P. 2865.
- Tucker E.E., Christian S.D. // *J. Solut. Chem.* 1993. V. 22. P. 1085.
- Isao S., Hiroshi S., Teruo M. // *Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. P. 4467.
- Toshimasa I. // *J. Crystallogr. Soc. Jpn.* 1983. V. 25. P. 157.
- Cheek P.J., Lilley T.H. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1988. V. 84. P. 1927.
- Rodante F. // *Thermochim. Acta.* 1989. V. 149. P. 157.
- Miertus S., Trebaticka M. // *Colect. Czech. Chem. Comm.* 1983. V. 48. № 12. P. 3517.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 530.1

КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ И ТЕРМОДИФФУЗИИ
КОМПОНЕНТОВ БИНАРНОЙ СМЕСИ ДВУМЕРНОГО ГАЗА

© 2003 г. М. В. Вигдорович

Российская академия наук, Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

Поступила в редакцию 06.06.2002 г.

Вычислены коэффициенты взаимной диффузии и термодиффузии компонентов бинарной смеси двумерного газа в модели частых соударений. Выполнены численные оценки применительно к системе из атомарного водорода и молекул воды на поверхности. Показано, что коэффициент поверхностной диффузии всегда меньше коэффициента объемной диффузии для газа частиц одного и того же сорта.

В [1] применительно в двумерной газоподобной системе частиц, моделирующей, в частности, ряд поверхностных физико-химических процессов, было рассмотрено кинетическое уравнение Больцмана в виде:

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} + \mathbf{v}_a \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{r}_a} + \mathbf{F}_a \frac{\partial f_a}{\partial \mathbf{p}_a} = \frac{1}{\varepsilon} \sum_b \iint d\mathbf{p}_b \mathbf{v}_{ab} d\sigma_{ab} \{ f'_a f'_b - f_a f_b \}, \quad (1)$$

где индексы a и b нумеруют сорта частиц; ε – малый параметр, означающий частые столкновения частиц; штрихи указывают величины, характеризующие состояние частиц после соударения; $\mathbf{v}_{ab} = |\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_b|$; $d\sigma_{ab}$ – дифференциальный диаметр рассеяния (аналог дифференциального сечения рассеяния в трехмерном случае). Функция распределения f_a в методе Чепмена–Энскога ищется в виде

$$f_a = f_a^{(0)}(1 + \Phi_a), \quad (2)$$

где $f_a^{(0)}$ – двумерное распределение Максвелла.

В [1] было также показано, что набор базисных функций при дальнейшем разложении решения в ряд по полиномам Сонина–Лагерра в рамках традиционного метода Чепмена–Энскога [2, 3] целесообразно выбирать, имея в виду размерность пространства, что в двумерном случае находит свое отражение в рядах по полиномам целых порядков 1 и 2. Вычислим коэффициенты взаимной диффузии и термодиффузии бинарной смеси двумерных газов.

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ
ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ
И ТЕРМОДИФФУЗИИ

В рамках метода Чепмена–Энскога уравнения первого приближения, соответствующие уравнениям (1) для каждого компонента газа, после подстановки в него решения (2) принимают вид

$$f_a^{(0)} \left\{ \frac{1}{n_a} \frac{\partial n_a}{\partial t} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} \left[\frac{m_a V_a^2}{2kT} - 1 \right] + \frac{m_a \mathbf{V}_a \partial \mathbf{v}_0}{kT} + \frac{\mathbf{v}_a \partial n_a}{n_a \partial \mathbf{r}} + \left[\frac{m_a V_a^2}{2kT} - 1 \right] \frac{\mathbf{v}_a dT}{T d\mathbf{r}} + \frac{m_a \mathbf{V}_a}{kT} \left(\mathbf{v}_a, \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \mathbf{v}_0 - \frac{\mathbf{V}_a \mathbf{F}_a}{kT} \right\} = \quad (3)$$

$$= \sum_b \iint d\mathbf{p}_b d\sigma_{ab} \mathbf{v}_{ab} f_a^{(0)} f_b^{(0)} \{ \Phi'_a + \Phi'_b - \Phi_a - \Phi_b \},$$

где $\mathbf{V}_a = \mathbf{v}_a - \mathbf{v}_0$, \mathbf{v}_0 – средняя массовая скорость частиц, n_a – число частиц на единице поверхности, T – температура.

Для приведения уравнения (3) к виду, более удобному для вычисления функции распределения с учетом первого приближения, используем уравнения непрерывности, движения и переноса тепла в эйлеровском приближении:

$$\partial n_a / \partial t + \text{div}(n_a \mathbf{v}_0) = 0,$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}_0}{\partial t} + \left(\mathbf{v}_0, \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \mathbf{v}_0 = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial \mathbf{r}} + \frac{1}{\rho} \sum_a n_a \mathbf{F}_a,$$

$$\text{где } p = nkT, \quad \rho = \sum_a n_a m_a, \quad n = \sum_a n_a,$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v}_0 \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} + T \operatorname{div} \mathbf{v}_0 = 0,$$

и, подставляя их в уравнение (3), получим

$$f_a^{(0)} \left\{ \frac{n}{n_a} \mathbf{V}_a \mathbf{d}_a + \left[\frac{m_a V_a^2}{2kT} - 2 \right] \mathbf{V}_a \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} + \frac{m_a}{kT} \left(V_{a,i} V_{a,k} - \frac{1}{2} \delta_{ik} V_a^2 \right) \frac{\partial v_{0,i}}{\partial r_k} \right\} = \quad (4)$$

$$= \sum_b \iint d\mathbf{p}_b d\sigma_{ab} v_{ab} f_a^{(0)} f_b^{(0)} \{ \Phi'_a + \Phi'_b - \Phi_a - \Phi_b \},$$

где

$$\mathbf{d}_a = \frac{n_a m_a}{\rho p} \left\{ \sum_b n_b \mathbf{F}_b - \frac{\rho}{m_a} \mathbf{F}_a \right\} - \frac{n_a m_a}{\rho} \frac{\partial \ln p}{\partial \mathbf{r}} + \frac{n_a}{n} \frac{\partial \ln n_a T}{\partial \mathbf{r}}.$$

Для бинарной смеси газов $\mathbf{d}_1 = -\mathbf{d}_2 \equiv \mathbf{d}$. При этом систему (4) необходимо дополнить однородными условиями

$$\int d\mathbf{p}_a f_a^{(0)} \Phi_a = 0, \quad \sum_a m_a \int \mathbf{v}_a f_a^{(0)} \Phi_a d\mathbf{p}_a = 0,$$

$$\sum_a \frac{1}{2} m_a \int (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_0)^2 f_a^{(0)} \Phi_a d\mathbf{p}_a = 0.$$

Функцию $\Phi_a(\mathbf{V}_a)$ тогда будем искать в виде

$$\Phi_a = -A_a \left(\frac{m_a V_a^2}{2kT} \right) \left(\frac{m_a}{2kT} \right)^{1/2} \mathbf{V}_a \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} + \left(\frac{m_a}{2kT} \right)^{1/2} C_a \left(\frac{m_a V_a^2}{2kT} \right) n \mathbf{V}_a \mathbf{d}. \quad (5)$$

При этом воспользуемся представлением функций $A_a(x)$ и $C_a(x)$ в виде разложений по полиномам Сонина–Лагерра:

$$A_a(x) = \sum_{n=0}^{\infty} A_a(n) L_n^1(x), \quad (6)$$

$$C_a(x) = \sum_{n=0}^{\infty} C_a(n) L_n^1(x).$$

При этом дополнительные условия примут вид

$$n_1 m_1^{1/2} A_1(0) + n_2 m_2^{1/2} A_2(0) = 0, \quad (7)$$

$$n_1 m_1^{1/2} C_1(0) + n_2 m_2^{1/2} C_2(0) = 0.$$

Смесь газов характеризуется, в отличие от простого газа, средней диффузионной скоростью, которая определяет плотность потока массы частиц одного сорта:

$$\mathbf{J}_a = m_a n_a \langle \mathbf{V}_a \rangle = m_a \int d\mathbf{p}_a f_a^{(0)} \Phi_a \mathbf{V}_a. \quad (8)$$

Подставляя в уравнение (8) двумерное распределение Максвелла в качестве $f_a^{(0)}$ и выражение (5), получаем для потока

$$\mathbf{J}_a = -D_a^T \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} - \frac{n^2 m_1 m_2}{\rho} D_{ab} \mathbf{d},$$

где коэффициенты взаимной диффузии D_{ab} и термодиффузии D_a^T определяются как

$$D_{ab} = -\frac{\rho n_a}{n m_a m_b} \left(\frac{m_a kT}{2} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} dx \exp(-x) x C_a(x), \quad (9)$$

$$D_a^T = -\left(\frac{m_a kT}{2} \right)^{1/2} n_a \int_0^{\infty} dx \exp(-x) x A_a(x). \quad (9')$$

Подставляя в (9) разложения по полиномам Сонина–Лагерра (6), получаем

$$D_{ab} = -\frac{\rho n_a}{n m_b} \left(\frac{kT}{2m_a} \right)^{1/2} C_a(0), \quad (10)$$

$$D_a^T = n_a m_a \left(\frac{kT}{2m_a} \right)^{1/2} A_a(0).$$

Из дополнительных условий (7) следуют обычные соотношения:

$$D_{ab} = -D_{ba}, \quad D_b^T = -D_a^T.$$

Коэффициенты $C_a(0)$ и $A_a(0)$ вычисляются, вообще говоря, аналогично коэффициентам теплопроводности и вязкости в [1] с тем усложнением, что теперь необходимо решать систему из двух кинетических уравнений, описывающих каждый из компонентов бинарной смеси. Коэффициент $C_a(0)$ в приближении одного полинома принимает значение:

$$C_1(0) = -\frac{4}{3\pi^{1/2}} \frac{m_2^{1/2} (m_1 + m_2)^{1/2}}{n_1 \rho} \frac{1}{Q^{(1)}}, \quad (11)$$

детали вычислений приведены в Приложении А. В соответствии с соотношением (10), получаем следующее выражение для коэффициента взаимной диффузии:

$$D_{12} = \frac{4}{3(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{n Q^{(1)}}. \quad (12)$$

Коэффициент $A_a(0)$ не может быть вычислен в приближении одного полинома, поэтому прихо-

дится учитывать следующий член разложения, так что вычисления принимают более громоздкий характер. Вывод системы уравнений в приближении двух полиномов, определяющей коэффициенты $A_1(0)$, $A_1(1)$, $A_2(0)$ и $A_2(1)$ для бинарной смеси, приведен в Приложении Б.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Произведем некоторые оценки в модели газа из непроницаемых шариков¹ радиусов a_1 и a_2 . Так как размерность коэффициента диффузии не зависит от размерности пространства, в котором диффундируют частицы (в отличие от коэффициентов переноса, рассмотренных в [1]), он может быть непосредственно сопоставлен с аналогичным коэффициентом в трехмерном пространстве [3], что приводит к соотношению:

$$\frac{D_{12}}{\bar{D}_{12}} = \frac{4}{3\pi} \frac{\tilde{n}}{n} (a_1 + a_2),$$

где \tilde{n} – трехмерная плотность частиц. Полагая, что двумерная плотность частиц в произвольном сечении случайного выбранного объема в трехмерном случае имеет тот же порядок, что и поверхностная плотность частиц в двумерном случае, т.е. $\tilde{n} \propto l^{-3}$ и $n \propto l^{-2}$, где l – характерное расстояние между центрами частиц, получим для соотношения коэффициентов диффузии:

$$\frac{D_{12}}{\bar{D}_{12}} = \frac{4}{3\pi} \frac{a_1 + a_2}{l}.$$

Если плотность частиц на поверхности предельно высока, т.е. при $l \propto (a_1 + a_2)$, то коэффициент двумерной диффузии меньше своего трехмерного аналога: $D_{12}/\bar{D}_{12} \cong 0.4$. Это – оценка сверху, так как при уменьшении плотности частиц указанное соотношение будет еще более снижаться. Следовательно, значение двумерного коэффициента диффузии всегда меньше трехмерного при соответствующей плотности частиц. Таким образом, тот известный факт, что коэффициент диффузии возрастает по мере увеличения объема свободного пространства в системе (см. зависимость от n в уравнениях (10) и (11)), может быть распространен и на зависимость коэффициента диффузии от размерности пространства (т.е. числа поступательных степеней свободы частиц). Оценка коэффициента взаимной диффузии в двумерной системе из атомов водорода ($a_1 = 0.053$ нм [4]) и молекул воды ($a_2 = 0.138$ нм [5]) при $T = 300$ К в приближении двух полиномов дает $D_{12} \approx 1.3 \times 10^{-11}$ см²/с.

¹ При этом, как показано в [1], $Q^{(1)} = (8/3)(a_1 + a_2)$, $Q^{(2)} = (64/15)(a_1 + a_2)$.

Для той же двумерной системы из атомов водорода и молекул воды путем решения системы уравнений, приведенной в Приложении Б, с учетом уравнения (10) рассчитан коэффициент термодиффузии при поверхностной концентрации компонентов 10^{14} см⁻² [6] ($T = 300$ К), равный $D^T \approx 7.2 \times 10^{-13}$ см²/с. Таким образом, двумерная термодиффузия представляет собой более слабый эффект по сравнению со взаимной диффузией. Сравнение с трехмерным случаем не проводится, так как записать коэффициент термодиффузии в такой компактной форме как коэффициент взаимной диффузии (12) невозможно, а система из атомов водорода и молекул воды существовать в объеме не может. Кроме того, такая оценка в контексте данной работы была бы затруднена еще тем обстоятельством, что набор базисных функций в разложениях для двумерного и трехмерного пространств различен².

В заключение обсудим погрешность, связанную с неучетом второго полинома в разложении функции $C_a(x)$ по полиномам Сонина–Лагерра. Оценка относительной погрешности коэффициента взаимной диффузии для рассмотренной выше двумерной системы из атомов водорода и молекул воды дает величину ~6%. Отметим, что погрешность, связанная с неучетом второго полинома при вычислении вязкости простого двумерного газа [1], составила всего 0.5%. Это является отражением известного в трехмерном случае факта [2], что ряды по полиномам Сонина–Лагерра сходятся быстрее для коэффициентов вязкости и теплопроводности, чем для коэффициентов взаимной диффузии и термодиффузии.

ПРИЛОЖЕНИЯ

А. Вычисление коэффициента разложения $C_a(0)$

В соответствии с кинетическим уравнением (4), функции $C_a(x)$ в выражении (5) подчиняются системе уравнений:

$$f_a^{(0)} \frac{\mathbf{V}_a \mathbf{d}_a}{n_a} = - \sum_b \iint d\mathbf{p}_b d\sigma_{ab} \mathbf{V}_{ab} f_a^{(0)} f_b^{(0)} \times \\ \times \left\{ \left(\frac{m_a}{2kT} \right)^{1/2} \left[\mathbf{V}'_a C_a \left(\frac{m_a V_a^2}{2kT} \right) - \mathbf{V}_a C_a \left(\frac{m_a V_a^2}{2kT} \right) \right] + \right.$$

² Данное обстоятельство может быть опущено при сравнении коэффициента взаимной диффузии в двумерном и трехмерном пространствах, вычисленного в приближении одного полинома, поскольку этот полином одинаков в обоих наборах базисных функций (константа). При вычислении же коэффициента термодиффузии приходится учитывать следующие члены разложения.

$$+ \left(\frac{m_b}{2kT} \right)^{1/2} \left[\mathbf{V}'_b C_b \left(\frac{m_b V_b^2}{2kT} \right) - \mathbf{V}_b C_b \left(\frac{m_b V_b^2}{2kT} \right) \right] \left. \right\}$$

Подставляя в правую часть этого уравнения разложение (6) функций $C_a(x)$, умножая уравнение на

$\frac{m_a}{2kT} L_s^1 \left(\frac{m_a V_a^2}{2kT} \right) \mathbf{V}_a$ и интегрируя по импульсам, получаем

$$\delta_{s0} = \sum_{r=0}^{\infty} \{ \alpha_{sr}^{(a)} C_a(r) + \alpha_{sr}^{(ab,a)} C_a(r) + \alpha_{sr}^{(ab,b)} C_b(r) \}. \quad (13)$$

Матричные элементы $\alpha_{sr}^{(a)}$ определяются выражениями

$$\alpha_{sr}^a = \iiint d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b |\mathbf{V}_a - \mathbf{V}_b| d\sigma f_a^{(0)}(\mathbf{V}_a) f_b^{(0)}(\mathbf{V}_b) \times \\ \times L_s^1 \left(\frac{m_a V_a^2}{2kT} \right) \left(\frac{m_a}{2kT} \right)^{3/2} \left[\mathbf{V}_a \mathbf{V}'_a L_r^1 \left(\frac{m_a V_a^2}{2kT} \right) + \right. \\ \left. + \mathbf{V}_a \mathbf{V}'_b L_r^1 \left(\frac{m_b V_b^2}{2kT} \right) - V_a^2 L_r^1 \left(\frac{m_a V_a^2}{2kT} \right) - \mathbf{V}_a \mathbf{V}_b L_r^1 \left(\frac{m_b V_b^2}{2kT} \right) \right] \\ (a = 1, 2)$$

и обладают тем свойством, что при равенстве нулю хотя бы одного нижнего индекса они обращаются в нуль вследствие закона сохранения импульса. Формулы для $\alpha_{sr}^{(ab,a)}$ и $\alpha_{sr}^{(ab,b)}$ имеют вид

$$\alpha_{sr}^{(ab,a)} = \iiint d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b |\mathbf{V}_a - \mathbf{V}_b| d\sigma_{ab} f_a^{(0)} f_b^{(0)} \left(\frac{m_a}{2kT} \right)^{3/2} \times \\ \times L_s^1 \left(\frac{m_a V_a^2}{2kT} \right) \left[\mathbf{V}_a, \mathbf{V}'_a L_r^1 \left(\frac{m_a V_a^2}{2kT} \right) - \mathbf{V}_a L_s^1 \left(\frac{m_a V_a^2}{2kT} \right) \right], \\ \alpha_{sr}^{(ab,b)} = \iiint d\mathbf{p}_a d\mathbf{p}_b |\mathbf{V}_a - \mathbf{V}_b| d\sigma_{ab} f_a^{(0)} f_b^{(0)} \frac{m_a m_b^{1/2}}{(2kT)^{3/2}} \times \\ \times L_s^1 \left(\frac{m_a V_a^2}{2kT} \right) \left[\mathbf{V}_a, \mathbf{V}'_b L_r^1 \left(\frac{m_b V_b^2}{2kT} \right) - \mathbf{V}_b L_s^1 \left(\frac{m_b V_b^2}{2kT} \right) \right].$$

В приближении одного полинома в (13) из суммы следует взять лишь первое слагаемое с $r = 0$, что с учетом дополнительного условия (7) для коэффициентов $C_a(0)$ приводит к выражению:

$$C_1(0) = -\frac{4}{3\pi^{1/2}} \frac{m_2^{1/2} (m_1 + m_2)^{1/2}}{n_1 \rho} \frac{1}{Q^{(1)}},$$

где $Q^{(1)} \equiv \int d\sigma (1 - \cos \chi)$.

В приближении двух полиномов из (13) получается система уравнений

$$\alpha_{00}^{(12,1)} C_1(0) + \alpha_{01}^{(12,1)} C_1(1) + \\ + \alpha_{00}^{(12,2)} C_2(0) + \alpha_{01}^{(12,2)} C_2(1) = 1,$$

$$\alpha_{10}^{(12,1)} C_1(0) + [\alpha_{11}^{(12,1)} + \alpha_{11}^{(1)}] C_1(1) + \\ + \alpha_{10}^{(12,2)} C_2(0) + \alpha_{11}^{(12,2)} C_2(1) = 0,$$

$$\alpha_{10}^{(21,1)} C_1(0) + \alpha_{11}^{(21,1)} C_1(1) + \\ + \alpha_{10}^{(21,2)} C_2(0) + [\alpha_{11}^{(21,2)} + \alpha_{11}^{(2)}] C_2(1) = 0,$$

дополненная условием (7) для коэффициентов $C_1(0)$ и $C_2(0)$. Матричные элементы в этой системе уравнений равны

$$\alpha_{11}^a = -\frac{15(2\pi)^{1/2}}{32} n_a^2 Q^{(2)} \quad (a = 1, 2),$$

где $Q^{(2)} \equiv \int d\sigma (1 - \cos^2 \chi)$,

$$\alpha_{00}^{(12,1)}(m_1, m_2) = -\frac{3\pi^{1/2}}{4} n_1 n_2 \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^{1/2} Q^{(1)},$$

$$\alpha_{00}^{(12,2)}(m_1, m_2) = -\alpha_{00}^{(12,2)}(m_2, m_1),$$

$$\alpha_{01}^{(12,1)}(m_1, m_2) = \frac{3\pi^{1/2}}{8} n_1 n_2 \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^{3/2} Q^{(1)},$$

$$\alpha_{01}^{(12,2)}(m_1, m_2) = -\alpha_{01}^{(12,2)}(m_2, m_1),$$

$$\alpha_{10}^{(12,1)}(m_1, m_2) = \alpha_{01}^{(12,1)}(m_1, m_2),$$

$$\alpha_{10}^{(21,2)}(m_1, m_2) = \alpha_{10}^{(12,1)}(m_2, m_1),$$

$$\alpha_{10}^{(12,2)}(m_1, m_2) = \frac{m_2}{m_1} \alpha_{01}^{(12,2)}(m_1, m_2),$$

$$\alpha_{10}^{(21,1)}(m_1, m_2) = \alpha_{10}^{(12,2)}(m_2, m_1),$$

$$\alpha_{11}^{(12,1)}(m_1, m_2) = 3\pi^{1/2} n_1 n_2 \left\{ \left[\frac{m_2^{1/2}}{(m_1 + m_2)^{1/2}} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{5}{2} \frac{m_2^{3/2}}{(m_1 + m_2)^{3/2}} - \frac{35}{16} \frac{m_2^{5/2}}{(m_1 + m_2)^{5/2}} + 2 \frac{m_1 m_2^{1/2}}{(m_1 + m_2)^{3/2}} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{5}{2} \frac{m_1 m_2^{3/2}}{(m_1 + m_2)^{5/2}} - \frac{5}{2} \frac{m_1^2 m_2^{1/2}}{(m_1 + m_2)^{5/2}} \right] Q^{(1)} - \right. \\ \left. - \frac{5}{4} \frac{m_1 m_2^{3/2}}{(m_1 + m_2)^{5/2}} Q^{(2)} \right\},$$

$$\alpha_{11}^{(21,2)}(m_1, m_2) = \alpha_{11}^{(12,1)}(m_2, m_1),$$

$$\alpha_{11}^{(12,2)}(m_1, m_2) = 3\pi^{1/2} n_1 n_2 \left\{ -\frac{5}{4} \frac{m_1^{3/2} m_2}{(m_1 + m_2)^{5/2}} Q^{(2)} + \left[-\frac{5}{4} \frac{m_1^{1/2}}{(m_1 + m_2)^{1/2}} + \frac{75}{16} \frac{m_1^{3/2} m_2}{(m_1 + m_2)^{5/2}} + \frac{5}{4} \frac{m_1^{1/2} m_2^2}{(m_1 + m_2)^{5/2}} + \frac{5}{4} \frac{m_1^{5/2}}{(m_1 + m_2)^{5/2}} \right] Q^{(1)} \right\},$$

$$\alpha_{11}^{(21,1)}(m_1, m_2) = \alpha_{11}^{(12,2)}(m_2, m_1).$$

Соответствующие вычисления удобно проводить, пользуясь переменными центра инерции соударяющихся частиц, при этом справедливы следующие соотношения:

$$\mathbf{V}_1 - \mathbf{V}_2 = \mathbf{v}_{12}, \quad m_1 \mathbf{V}_1 + m_2 \mathbf{V}_2 = \mathbf{P}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

$$\mathbf{V}_1 = \frac{\mu}{m_1} \mathbf{v}_{12} + \frac{\mathbf{P}}{m_1 + m_2}, \quad \mathbf{V}_2 = -\frac{\mu}{m_2} \mathbf{v}_{12} + \frac{\mathbf{P}}{m_1 + m_2},$$

$$\mathbf{V}'_1 = \frac{\mu}{m_1} \mathbf{v}_{12} \mathbf{n} + \frac{\mathbf{P}}{m_1 + m_2},$$

$$\mathbf{V}'_2 = -\frac{\mu}{m_2} \mathbf{v}_{12} \mathbf{n} + \frac{\mathbf{P}}{m_1 + m_2},$$

$$m_1 V_1^2 + m_2 V_2^2 = \mu v_{12}^2 + \frac{P^2}{m_1 + m_2},$$

$$d\mathbf{V}_1 d\mathbf{V}_2 = \frac{\mu^2}{m_1^2 m_2^2} d\mathbf{v}_{12} d\mathbf{P},$$

$$\mathbf{V}'_1 - \mathbf{V}_1 = (\mathbf{v}_{12} \mathbf{n} - \mathbf{v}_{12}) \frac{\mu}{m_1}.$$

Б. К вычислению коэффициентов разложения $A_a(0)$

В соответствии с кинетическим уравнением (4), функции $A_a(x)$ в выражении (5) подчиняются системе уравнений:

$$f_a^{(0)} \left[\frac{m_a V_a^2}{2kT} - 2 \right] \mathbf{V}_a = - \sum_b \iint d\mathbf{p}_b d\sigma_{ab} v_{ab} f_a^{(0)} f_b^{(0)} \times \left\{ \left(\frac{m_a}{2kT} \right)^{1/2} \left[\mathbf{V}'_a A_a \left(\frac{m_a V_a^2}{2kT} \right) - \mathbf{V}_a A_a \left(\frac{m_a V_a^2}{2kT} \right) \right] + \left(\frac{m_b}{2kT} \right)^{1/2} \left[\mathbf{V}'_b A_b \left(\frac{m_b V_b^2}{2kT} \right) - \mathbf{V}_b A_b \left(\frac{m_b V_b^2}{2kT} \right) \right] \right\}.$$

Подставляя в правую часть этого уравнения разложение (6) функций $A_a(x)$, умножая уравнение на

$\frac{m_a}{2kT} L_s^1 \left(\frac{m_a V_a^2}{2kT} \right) \mathbf{V}_a$ и интегрируя по импульсам, получаем

$$2n_a \delta_{s1} = \sum_{r=0}^{\infty} \{ \alpha_{sr}^{(a)} A_a(r) + \alpha_{sr}^{(ab,a)} A_a(r) + \alpha_{sr}^{(ab,b)} A_b(r) \}. \quad (14)$$

Матричные элементы в (14) совпадают с приведенными в Приложении А.

В приближении двух полиномов система уравнений (14) принимает вид

$$\alpha_{00}^{(12,1)} A_1(0) + \alpha_{01}^{(12,1)} A_1(1) + \alpha_{00}^{(12,2)} A_2(0) + \alpha_{01}^{(12,2)} A_2(1) = 0,$$

$$\alpha_{10}^{(12,1)} A_1(0) + [\alpha_{11}^{(12,1)} + \alpha_{11}^{(1)}] A_1(1) + \alpha_{10}^{(12,2)} A_2(0) + \alpha_{11}^{(12,2)} A_2(1) = 2n_1,$$

$$\alpha_{10}^{(21,1)} A_1(0) + \alpha_{11}^{(21,1)} A_1(1) + \alpha_{10}^{(21,2)} A_2(0) + [\alpha_{11}^{(21,2)} + \alpha_{11}^{(2)}] A_2(1) = 2n_2$$

и должна быть дополнена условием (7) для коэффициентов $A_1(0)$ и $A_2(0)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вигдорович М.В. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 1. С. 116.
2. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
3. Силин В.П. Введение в кинетическую теорию газов. М.: Наука, 1971.
4. Угай Я.А. Общая химия. М.: Высш. школа, 1984. С. 60.
5. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1965. Т. 1. С. 138.
6. Стрекалов П.В. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 6. С. 565.

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 541.123.3

**РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ЖИДКИХ
n-АЛКИЛЭТАНОАТОВ И ИХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ С n-БУТАНОЛОМ**

© 2003 г. Ю. К. Сунцов, Г. Ю. Харченко

Воронежский государственный педагогический университет

E-mail: s5@vspsu.ac.ru

Поступила в редакцию 12.03.2002 г.

Рассчитаны вклады межмолекулярных взаимодействий в термодинамические функции индивидуальных *n*-алкилэтанов и их смесей с *n*-бутанолом. Установлено, что обусловленный межмолекулярным взаимодействием вклад в энергию Гельмгольца, внутреннюю энергию и энтропию линейно зависит от мольной массы *n*-алкилэтаната. Для растворов *n*-бутанол – *n*-алкилэтанат также наблюдается линейная зависимость вклада в энергию Гельмгольца от мольной массы *n*-алкилэтаната и его мольной доли. Приведены соответствующие корреляционные выражения.

Дальнейшее развитие термодинамики растворов неэлектролитов требует учета молекулярных концепций [1]. Ранее исследованы равновесие жидкость–пар, объемные, рефрактометрические и термодинамические свойства пяти бинарных систем, образованных *n*-бутанолом и представителями гомологическим ряда *n*-алкилэтанов [2]. Анализ концентрационной и температурной зависимостей свойств растворов свидетельствует о сложном характере межмолекулярного взаимодействия (ММВ) в растворах, приводящих к отклонениям бинарных систем от идеального состояния. Существенным недостатком расчетов по методу Льюиса–Рендала является то обстоятельство, что значения термодинамических функций растворов не удалось непосредственно связать с молекулярными характеристиками компонентов смесей. Для установления этой связи термодинамические функции растворов рассчитаны с использованием стандарта идеального газа, взятого при температуре, объеме и составе реальной жидкости и подчиняющегося той же статистике. В случае перехода одного моля вещества из состояния без взаимодействия между молекулами (идеальный газ) в состояние с взаимодействием (жидкость) имеем [3]:

$$\hat{U} = H_x - RT + p_x V_x, \quad (1)$$

$$\hat{F} = RT \sum_i x_i \ln \frac{x_i RT}{p_i V_x} - RT + p_x V_x, \quad (2)$$

$$\hat{S} = \frac{H_x}{T} - R \sum_i x_i \ln \frac{x_i RT}{p_i V_x}, \quad (3)$$

где \hat{F} – вклад работы по отключению ММВ в жидкости в энергию Гельмгольца при T и $V = \text{const}$, \hat{U} и \hat{S} – внутренняя энергия и энтропия ММВ в жидкости, x_i – мольная доля i -го компонента в растворе, p_i – парциальное давление компонента, H_x – энтальпия испарения, p_x – давление насыщенного пара, V_x – мольный объем раствора состава x_i , R – универсальная газовая постоянная. Величины V_x , H_x взяты из работы [4].

По уравнениям (1)–(3) с использованием данных [2, 4] рассчитаны значения \hat{F} , \hat{U} и $T\hat{S}$ чистых: *n*-бутанола, метилэтаната, этилэтаната, *n*-пропилэтаната, *n*-бутилэтаната, *n*-пентилэтаната и их бинарных растворов. Установлено, что значения \hat{F} , \hat{U} и $T\hat{S}$ *n*-алкилэтанатов линейно зависят от молекулярной массы сложного эфира (количества групп –CH₂– в эфирной части молекулы) и описаны уравнениями

$$\hat{F} = 125.48M + 4104.8, \quad r = 0.9951, \quad (4)$$

$$\hat{U} = 272.64M + 7690.3, \quad r = 0.9995, \quad (5)$$

$$T\hat{S} = 146.5M + 3632.2, \quad r = 0.9997, \quad (6)$$

где M – молекулярная масса *n*-алкилэтаната; r – коэффициент корреляции. Уравнения (4)–(6) описывают термодинамические свойства жидких

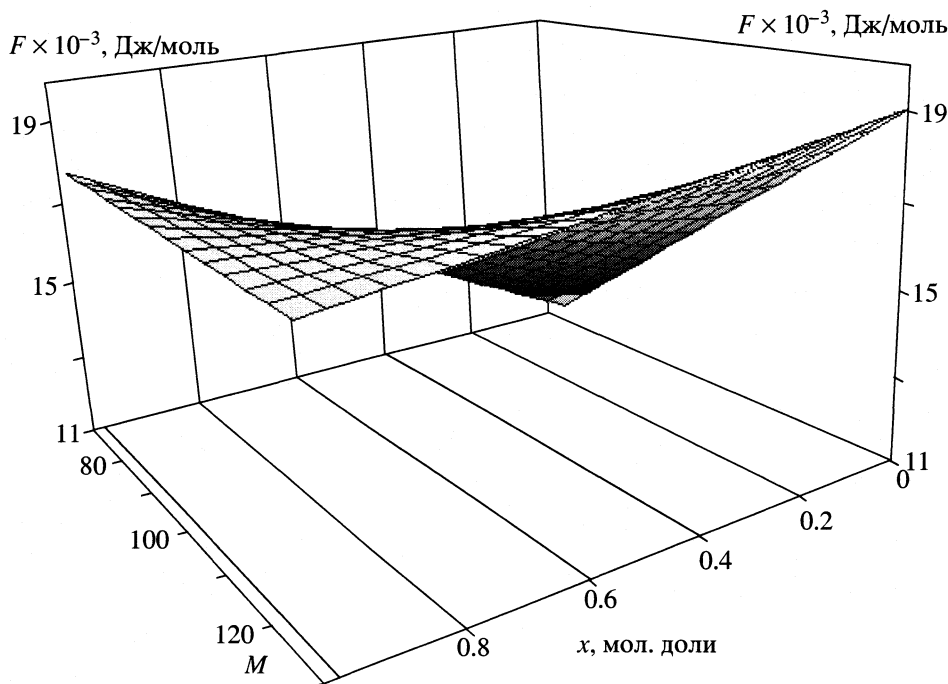


Рис. 1. Зависимость вклада ММВ в энергию Гельмгольца (\hat{F}) от концентрации *n*-бутанола (x) и молекулярной массы *n*-алкилэтаната (M) при $T = 353$ К.

n-алкилэтанатов при 323.15 К с точностью $\hat{F} = \pm 50$; $\hat{U} = \pm 150$; $T\hat{S} = \pm 150$ Дж/моль. Линейная зависимость значений \hat{F} , \hat{U} и $T\hat{S}$ от молекулярной массы *n*-алкилэтаната (числа групп $-\text{CH}_2-$ в эфирной части молекулы) указывает, на наш взгляд, на подобие структур жидких *n*-алкилэтанатов. Отметим, что ранее подобные закономерности наблюдались для гомологических рядов *n*-спиртов, *n*-алкилпропанатов и *n*-алкилбутанатов [5–7]. Корреляционным анализом установлено, что значения $\ln p$ и V линейно зависят от величины \hat{F} ММВ *n*-алкилэтанатов

$$\ln p = -0.00045776\hat{F} + 17.4006, \quad r = 0.9990, \quad (7)$$

$$V = 0.00993473\hat{F} - 48.8491, \quad r = 0.9927. \quad (8)$$

Возрастание значения \hat{F} ММВ затрудняет переход молекул *n*-алкилэтаната из жидкости в паровую фазу и уменьшает давления пара (p) по экспоненциальной зависимости. Подобные закономерности наблюдались ранее для гомологических рядов *n*-спиртов, *n*-алкилпропанатов, *n*-алкилбутанатов [5–7]. Возрастание величины $T\hat{S}$ для *n*-алкилэтанатов в гомологическом ряду указывает на уменьшение плотности упаковки молекул в жидкости, что согласуется с увеличением ее

молекулярного объема [4]. Уравнения (7) и (8) позволяют рассчитывать величину p и V для других членов гомологического ряда *n*-алкилэтанатов; для *n*-гептилэтаната при 323.15 К: $p_{\text{расч.}} = 547$ Н/м²; $p_{\text{опыт.}} = 580$ Н/м²; $V_{\text{расч.}} = 190.0$ см³/моль; $V_{\text{опыт.}} = 187.5$ см³/моль. В случае растворов *n*-бутанол–*n*-алкилэтанат величины \hat{U} , \hat{S} сложно зависят от состава систем, вероятно, из-за образования водородных связей молекулами *n*-бутанола [8]. Для растворов *n*-бутанол–*n*-алкилэтанат (как и в случае растворов: этанол–*n*-алкилэтанат, этанол–*n*-алкилпропанат, этанол–*n*-алкилбутанат, *n*-пропанол–*n*-алкилэтанат) наблюдается подобие хода изотерм $\Delta\hat{U} = f(x)$ и $T\Delta\hat{S} = f(x)$ [9]. Величина \hat{F} ММВ растворов *n*-бутанол–*n*-алкилэтанат возрастает с увеличением молярной массы *n*-алкилэтаната, уменьшая давление пара растворов систем [2, 4]. Наличие минимума на изотерме $\hat{F} = f(x)$ системы *n*-бутанол–этилэтанат означает, что при данном составе ММВ в растворах слабее, чем при любом другом (рис. 1), что связано с наличием положительного азеотропа в системе [4]. Изотерма $\hat{F} = f(p)$ проходит через максимум, совпадающий с составом азеотропа для $T = 353.15$ К, $x_a = 0.5250$ мол. доли *n*-бутанола.

Для растворов *постоянных мольных концентраций* значения \hat{F} ММВ оказались (как и для чистых компонентов) линейно зависящими от молярной массы (M) *n*-алкилэтаната в гомологическом ряду (рис. 1). Аддитивность значений \hat{F} от числа групп ($-\text{CH}_2-$) в эфирной части молекулы *n*-алкилэтаната указывает, на наш взгляд, на подобие жидких структур бинарных растворов постоянного мольного состава. Отметим, что подобная закономерность наблюдалась ранее для растворов: этанол-*n*-алкилэтанат, этанол-*n*-алкилпропанат, этанол-*n*-алкилбутанат, *n*-пропанол-*n*-алкилэтанат [2, 4-7, 9]. Учитывая, что коэффициенты k и b изотерм $\hat{F} = kM + b$ в свою очередь линейно зависят от состава растворов ($r > 0.9999$), получили уравнение:

$$\hat{F} = (134.95 - 139.0x)M + (1455.39 + 16746.7x), \quad (9)$$

где x – мольная доля *n*-бутанола; M – молекулярная масса *n*-алкилэтаната. Уравнение (9) описывает значения \hat{F} с точностью ± 20 Дж/моль и может быть использовано при расчетах свойств бинарных и многокомпонентных систем, образованных *n*-бутанолом и *n*-алкилэтанатами. Величина \hat{F} характеризуют взаимодействие всех молекул в растворе. Для определения вклада молекул компонента в ММВ в растворах рассчитаны значения парциальных мольных величин (\bar{F}_i) [3]:

$$\bar{F}_i = RT \ln \frac{x_i RT}{p_i V_x} - RT \frac{\bar{V}_{i,x}}{V_x} + p_x \bar{V}_{i,x}, \quad (10)$$

где $\bar{V}_{i,x}$ – парциальный мольный объем компонента в растворе состава x мол. долей. Оказалось, что значения \bar{F}_i молекул *n*-бутанола в растворах меняется незначительно, а величина \bar{F}_i *n*-алкилэтаната возрастает с увеличением его молярной массы, что подтверждает возрастание роли молекул эфира в структурировании растворов систем (рис. 2). Корреляционным анализом установлено, что для растворов постоянного мольного состава, мольные объемы смесей линейно возрастают с увеличением \hat{F} ММВ. Угловые коэффициенты и свободные члены уравнений $V = kF + b$ параболически зависят от состава систем, что позволило предложить уравнение вида

$$\hat{F} = (6.4578x^2 - 13.251x + 103.82)V + (1094.1x^2 + 5183.5x - 2649.7), \quad (11)$$

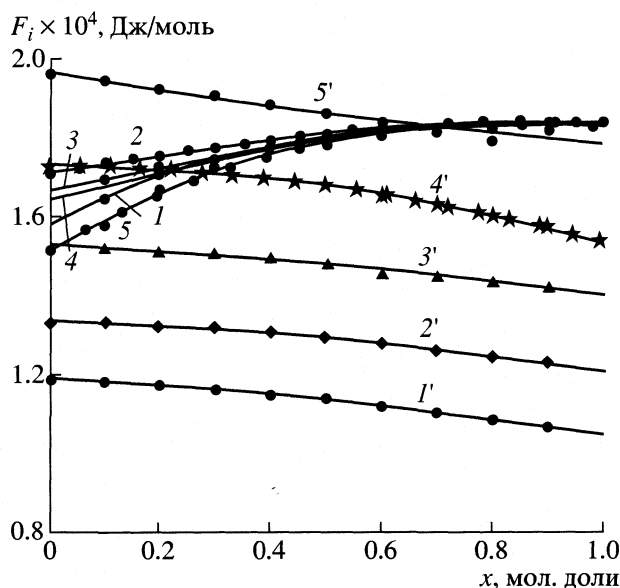


Рис. 2. Зависимости парциальных значений \hat{F} ММВ от состава растворов *n*-бутанол-*n*-алкилэтанат при 353 К: \bar{F}_i – *n*-бутанол (1-5); \bar{F}_i – метилэтанат (1'), этилэтанат (2'), *n*-пропилэтанат (3'), *n*-бутилэтанат (4'), *n*-пентилэтанат (5').

где \hat{F} – вклад в энергию Гельмгольца работы по отключению ММВ, Дж/моль; x – концентрация *n*-бутанола, мол. доли; V_m – мольный объем раствора, см³/моль. Полученное уравнение позволяет рассчитывать \hat{F} ММВ (а, следовательно, и фазовые равновесия жидкость-пар) растворов систем *n*-бутанол-*n*-алкилэтанат, используя объемные свойства компонентов, с точностью ± 50 Дж/моль.

Корреляционным анализом установлено, что для растворов постоянного мольного состава мольная рефракция линейно зависит от величины \hat{F} ММВ. С учетом зависимости коэффициентов зависимостей $F = kR_m + b$ от состава систем получили

$$\hat{F} = (283.72x^4 - 318x^3 + 142.58x^2 - 61.315x + 407.49)R_m + (4401.6x + 4523.6), \quad (12)$$

где x – мол. доля *n*-бутанола в растворе; R_m – мольная рефракция раствора, см³/моль; \hat{F} – вклад в энергию Гельмгольца работы по отключению ММВ, Дж/моль. Уравнение (12) позволяет вычислять значения \hat{F} ММВ растворов (а, следовательно, и парожидкостное равновесие систем) *n*-бутанол-*n*-алкилэтанат используя мольные рефракции чистых компонентов с точностью ± 50 Дж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудаков Е.С. Молекулярная, квантовая и эволюционная термодинамика: развитие и специализация метода Гиббса. Донецк: Нац. акад. наук Украины. Ин-т физ. орган. химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, 1998. 139 с.
2. Сунцов Ю.К. и др. Отчет о научных исследованиях: "Физико-химическое и термодинамическое исследование р-ров образованных спиртами и сложными эфирами пропионовой кислоты. Воронеж, 1991. 72 с. Деп. в ВИНТИ 9.02.91, № 0048313.
3. Рудаков Е.С. Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. Новосибирск: Наука, 1968. 256 с.
4. Сунцов Ю.К. и др. Отчет о научных исследованиях: Физико-химическое и термодинамическое исследование растворов, образованных спиртами и сложными эфирами пропионовой кислоты. № ГОСРЕГ01860079612. 1989. Инв. 02.89. № 0014565.
5. Сунцов Ю.К., Перельгин В.М. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 4. С. 143.
6. Сунцов Ю.К., Коняев Б.Я. // Там же. 1999. Т. 73. № 5. С. 928.
7. Сунцов Ю.К., Рябова В.К. // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 2. № 4. С. 173.
8. Каррер П. Курс органической химии. Л.: ГНТИ ХЛ, 1960. 1215 с.
9. Сунцов Ю.К., Куприенко Г.Ю. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. № 4. С. 378.

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 541.11:536.631

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНОСИЛИКАТА ЦЕЗИЯ

© 2003 г. **Н. В. Карякин, Г. Н. Черноуков, А. С. Бондарева**

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: egor@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 20.06.2002 г.

Методом реакционной калориметрии определена стандартная энтальпия образования кристаллического $\text{CsHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 298.15 К. С использованием метода адиабатической вакуумной калориметрии изучена температурная зависимость его теплоемкости в интервале от 6 до 305 К. По полученным результатам рассчитаны стандартные энтропия и функция Гиббса образования изученного соединения при 298.15 К.

Наиболее изученными представителями минеральной группы уранофана с общей формулой $\text{M}^k[\text{HSiUO}_6]_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$ являются производные натрия, калия, магния и кальция [1–6]. Информация о соединениях рубидия и цезия аналогичного состава и строения ограничена лишь работой [7], в которой приведены сведения об их строении и некоторых термических свойствах. Сведения о термодинамических свойствах данных соединений в литературе отсутствуют. В данной работе приведены результаты определения стандартной энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$) при $T = 298.15$ К кристаллического $\text{CsHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также результаты изучения зависимости его изобарной теплоемкости (C_p) в интервале от 6 до 305 К. Синтез и исследование ураносиликата цезия методами химического анализа, рентгенографии, ИК-спектроскопии и термографии подробно описаны в [7]. Суммарное содержание примесей в исследуемом образце не превышало 1.2 мас. %.

Энтальпии химических реакций определяли в адиабатическом калориметре конструкции С.М. Скуратова, принципы работы которого подробно изложены в [8]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тефлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего, объемом 5 см³, в который помещали навески исследуемых веществ, и внешнего, объемом 15 см³, с раствором фтористоводородной кислоты (13 см³). Смешивание реагентов осуществляли путем выбивания дна внутреннего сосуда при помощи бойка. Тефлоновую ампулу помещали в тонкостенный медный цилиндр, на внешней поверхности которого расположены нагреватель ($R = 40$ Ом) и шесть спаев медьконстантановых термопар. Другие шесть спаев размещены на внутренней поверхности медного стакана с крышкой, помещаемого в адиабатическую оболочку – сосуд, наполненный водой и снабженный нагревателем и мешалкой. Изменение температуры в опытах регистрировали платиновым термометром сопротивления и цифровым вольт-

метром Ш-1516, включенным в мостовую схему. Погрешность определения изменения температуры составляла $\pm 1 \times 10^{-3}$ К.

В каждом опыте находили энергетический эквивалент калориметра, используя стандартную схему измерения работы электрического тока. Время измеряли с точностью до 0.1 с, что составляло <0.02% от периода пропускания тока (600 с). Падение напряжения на нагревателе калориметрической ампулы и эталонной катушке сопротивления ($R = 10$ Ом) определяли с погрешностью 0.055%. Ошибка определения массы вещества была <0.01%.

Для оценки случайной погрешности измерений определяли стандартную энтальпию растворения KCl (марки “ос.ч.”) в бидистиллированной воде при 298.15 К (0.278 моль KCl в 1000 г H₂O). Среднее значение из результатов 11 опытов составило 17.49 ± 0.10 кДж/моль (соответствующее литературное значение равно 17.58 ± 0.34 кДж/моль [9]). Суммарная относительная погрешность, зависящая от величины тепловыделения, а также чистоты и однородности исследуемых образцов, не превышала 1.0%. Погрешности приведенных в работе $\Delta_f H^\circ(298.15)$ выражены доверительным интервалом с вероятностью 95%. Суммарную погрешность расчета стандартной энтальпии образования изученного соединения определяли с учетом закона сложения ошибок.

Для расчета стандартной энтальпии образования ураносиликата цезия была выбрана следующая термохимическая схема. При $T = 298.15$ К определяли энтальпию реакции кристаллического $\text{CsHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с водным раствором фтористоводородной кислоты

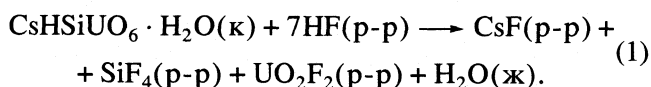
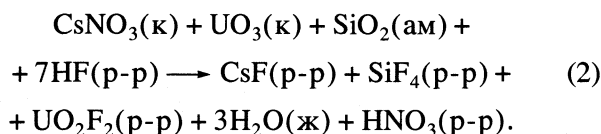


Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости C_p кристаллического ураносиликата цезия, Дж/(моль К)

T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p
5.95	0.1850	18.62	6.804	67.02	72.73	167.09	164.5
6.58	0.2489	19.08	7.323	69.43	75.66	173.48	168.8
7.24	0.3323	19.54	7.878	71.85	78.61	179.65	172.7
7.87	0.4248	20.00	8.399	74.26	81.51	185.41	176.4
8.49	0.5339	20.46	8.998	76.68	84.34	191.95	180.8
9.08	0.6473	21.58	10.32	78.73	86.64	198.42	184.8
9.63	0.7793	23.69	13.02	80.90	88.93	204.43	188.1
10.16	0.9152	25.84	15.73	83.28	91.57	210.17	191.7
10.69	1.064	27.71	18.19	85.36	94.10	215.89	195.1
11.20	1.218	29.41	20.42	87.74	96.65	221.61	198.4
11.71	1.400	31.45	23.38	90.12	99.08	227.28	201.3
12.21	1.596	33.40	26.01	92.49	101.8	232.99	204.3
12.70	1.811	35.86	29.65	94.87	104.3	238.73	207.3
13.16	2.043	38.14	32.91	97.61	107.3	244.44	210.3
13.63	2.296	40.53	36.18	103.17	112.7	250.13	212.8
14.10	2.620	42.92	39.50	108.99	118.4	255.81	215.9
14.49	2.873	45.32	42.95	114.81	123.3	261.47	218.5
14.96	3.255	47.73	46.40	120.64	128.4	267.12	221.4
15.42	3.634	50.13	49.72	126.46	133.4	272.70	224.4
15.88	4.038	52.54	53.10	132.27	138.2	278.32	226.7
16.34	4.434	54.95	56.44	138.09	142.9	283.89	229.7
16.80	4.866	57.36	59.83	143.90	147.7	289.44	232.2
17.23	5.283	59.77	63.13	149.70	152.0	294.97	235.3
17.70	5.783	62.18	66.33	155.49	156.3	300.42	238.0
18.16	6.278	64.60	69.60	161.29	160.2	305.78	240.9

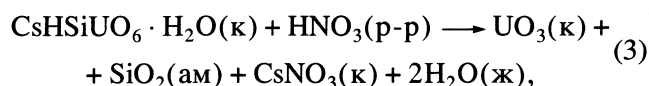
Соотношение реагентов – 1 моль $\text{CsHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 173 моль HF : 533 моль H_2O . Средний результат из пяти измерений (–234.05, –236.51, –233.75, –235.82, –237.22 кДж/моль) составил $\Delta_f H_1^\circ(298.15) = -235.47 \pm 1.89$ кДж/моль.

При тех же условиях определяли энтальпию реакции стехиометрической смеси кристаллических нитрата цезия, оксида урана (VI) и аморфного мелкодисперсного оксида кремния квалификации “ч.д.а.”, “х.ч.” и “х.ч.” соответственно с водным раствором фтористоводородной кислоты



Средний результат из пяти измерений (–218.87, –221.23, –218.54, –220.27, –221.75 кДж/моль) составил $\Delta_f H_2^\circ(298.15) = -220.13 \pm 1.75$ кДж/моль.

Вычитание (2) из (1) приводит к схеме следующего процесса



стандартная энтальпия которого по закону Гесса равна $\Delta_f H_3^\circ(298.15) = \Delta_f H_1^\circ(298.15) - \Delta_f H_2^\circ(298.15) = -15.34 \pm 2.58$ кДж/моль. По этой величине и известным стандартным энтальпиям образования кристаллических UO_3 (–1228.3 \pm 3.0 кДж/моль [10]), CsNO_3 (–505.7 \pm 0.6 кДж/моль [9]), аморфного мелкодисперсного SiO_2 (–896.84 \pm 1.51 кДж/моль [11]), жидкой воды (–285.84 \pm 0.04 кДж/моль [12]) и бесконечно разбавленного водного раствора HNO_3 (–207.40 \pm 0.5 кДж/моль [13]) рассчитывали стандартную энтальпию образования кристаллического ураносиликата цезия при 298.15К

$$\begin{aligned} & \Delta_f H^\circ(298.15, \text{CsHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{к}) = \\ & = -2980.0 \pm 4.5 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Теплоемкость кристаллического ураносиликата цезия измеряли при помощи автоматизированной теплофизической установки БКТ-3 – адиабат-

тического вакуумного калориметра с компьютерно-измерительной системой АК-6.25 производства ЗАО "Термис", конструкция и методика работы с которым подробно описаны в [14]. Вещество помещали в калориметрическую ампулу – тонкостенный цилиндрический сосуд из нержавеющей стали объемом $1.5 \times 10^{-6} \text{ м}^3$. Температуру измеряли с точностью до 0.01 К железородиевым термометром сопротивления ($R = 100 \text{ Ом}$), прокалброванными в соответствии с МТШ-90. Разность температур между ампулой и адиабатической оболочкой контролировали при помощи четырехспайной медь-железо-хромелевой термопарой. Чувствительность термометрической схемы составляла $1 \times 10^{-3} \text{ К}$. Энергетический эквивалент калориметра определяли путем измерения теплоемкости калориметрической ампулы, заполненной гелием до давления 10 кПа. Надежность работы калориметра проверяли измерениями теплоемкости эталонных бензойной кислоты и синтетического сапфира. Погрешность измерений C_p составляла 2% при $T < 15 \text{ К}$, 0.5% в интервале от 15 до 40 К и 0.2% в интервале от 40 до 300 К.

Измеренная в 100 экспериментальных точках теплоемкость ураносиликата цезия (табл. 1), во всем изученном интервале температур (от 6 до 305 К) монотонно возрастает, не проявляя видимых аномалий. Экстраполяцию кривой теплоемкости ураносиликата цезия ниже интервала измерений проводили по уравнению $C_p = 8.707 \times 10^{-4} T^3$, в котором были найдены коэффициент и показатель степени обработкой прямой линии в координатах $C/T - T^2$ методом наименьших квадратов в области температур от 6 до 11 К. Полученное уравнение описывает экспериментальные значения C_p ураносиликата цезия в интервале от 6 до 11 К с погрешностью менее 0.5%. Приняли, что при $T < 6 \text{ К}$ это уравнение описывает теплоемкость вещества с той же точностью.

Численным интегрированием зависимостей $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ вычислили энтальпии нагревания и абсолютные энтропии ураносиликата цезия. Функции Гиббса нагревания для каждой температуры рассчитали по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Результаты расчетов вместе с усредненными значениями теплоемкости ураносиликата цезия приведены в табл. 2.

По абсолютным энтропиям кристаллического ураносиликата цезия (табл. 2) и соответствующих простых веществ ($85.23 \pm 0.21 - \text{Cs}$ [9], $130.520 \pm 0.021 - \text{H}_2$ [15], $18.83 \pm 0.08 - \text{Si}$ [11], $50.21 \pm 0.17 - \text{U}$ [16], $205.037 \pm 0.033 \text{ Дж}/(\text{моль К}) - \text{O}_2$ [15]) вычисляли стандартную энтропию образования $\text{CsHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$$\Delta_p S^\circ(298.15, \text{CsHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}, \kappa) = -802.4 \pm 0.6 \text{ Дж}/(\text{моль К}).$$

Таблица 2. Термодинамические функции кристаллического ураносиликата цезия

T, К	C_p , Дж/(моль К)	$H(T) - H(0)$, кДж/моль	$S(T)$, Дж/(моль К)	$-[G(T) - H(0)]$, кДж/моль
0	0	0	0	0
5	0.1088	0.0001	0.0363	0.000045
10	0.8709	0.0022	0.2908	0.000727
15	3.282	0.0114	1.007	0.0037
20	8.441	0.0397	2.601	0.0123
25	14.65	0.0972	5.139	0.0313
30	21.23	0.1868	8.389	0.0649
35	28.27	0.3105	12.19	0.1161
40	35.49	0.47	16.44	0.1875
45	42.47	0.6649	21.02	0.2810
50	49.55	0.8949	25.86	0.3981
55	56.58	1.160	30.90	0.5395
60	63.40	1.460	36.13	0.7075
65	70.08	1.794	41.45	0.9008
70	76.25	2.160	46.90	1.122
75	82.37	2.556	52.35	1.370
80	87.96	2.983	57.86	1.646
90	99.12	3.920	68.89	2.280
100	109.6	4.964	79.88	3.024
110	119.2	6.108	90.78	3.877
120	128.0	7.345	101.5	4.839
130	136.3	8.666	112.1	5.907
140	144.4	10.07	122.5	7.080
150	152.2	11.55	132.7	8.357
160	159.5	13.11	142.8	9.734
170	166.4	14.74	152.7	11.21
180	172.9	16.44	162.4	12.79
190	179.4	18.20	171.9	14.46
200	185.6	20.03	181.3	16.22
210	191.6	21.91	190.5	18.08
220	197.3	23.86	199.5	20.03
230	202.8	25.86	208.4	22.07
240	208.0	27.91	217.1	24.20
250	213.0	30.02	225.7	26.42
260	217.9	32.17	234.2	28.71
270	222.8	34.37	242.5	31.10
280	227.6	36.63	250.7	33.56
290	232.7	38.93	258.8	36.11
298.15	236.7	40.84	265.3	38.25
300	237.8	41.28	266.7	38.74
305	240.3	42.48	270.7	40.08

По этой величине и стандартной энтальпии образования ураносиликата цезия рассчитали его стандартную функцию Гиббса образования при 298.15 К

$$\Delta_f G^\circ(298.15, \text{CsHSiUO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{к}) = -2741.0 \pm 4.5 \text{ кДж/моль.}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоренко Г.А., Мороз И.Х., Жильцова И.Г. // Записки всесоюзного минералогического общества. 1975. Вып. 5. Ч. CIV. С. 559.
2. Сидоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978. 219 с.
3. Stohl F.V., Smith D.K. // American Mineralogist. 1981. V. 66. P. 610.
4. Vochten R., Blaton N., Peeters O. et al. // The Canadian Mineralogist. 1997. V. 35. P. 735.
5. Черноруков Н.Г., Кортиков В.Е. // Радиохимия. 2000. Т. 42. № 5. С. 402.
6. Черноруков Н.Г., Кортиков В.Е. // Там же. 2001. Т. 43. С. 206.
7. Черноруков Н.Г., Кортиков В.Е. // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 46. № 2. С. 222.
8. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 2. 434 с.
9. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. 10. Ч. 2. 441 с.
10. Наумов Г.Б., Рыженко В.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
11. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1970. Вып. 4. Ч. 1. 509 с.
12. *Codata Key Values* // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. № 1. P. 4.
13. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1968. Вып. 3. 221 с.
14. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. P. 623.
15. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1965. Вып. 1. 145 с.
16. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Вып. 8. Ч. 1. 535 с.

ЧЛЕН-КОРРЕСПОНДЕНТУ РАН Л.А. ГРИБОВУ – 70 ЛЕТ

23 мая этого года исполняется 70 лет со дня рождения лауреата Госпремии России (1999 г.) член-корреспондента РАН Грибова Льва Александровича – выдающегося физикохимика и одного из лидеров в области теории строения и спектров многоатомных молекул и полимеров, квантовой химии и химической информатики.

Сразу после окончания в 1956 г. кафедры оптики Физического факультета МГУ он начал работать в области прикладной ИК- и КР-спектроскопии молекул и комплексов в Институте физической химии АН.

Выполненная за короткое время серия работ по расчетам интенсивностей полос поглощения в ИК-спектрах сложных молекул, составившая содержание опубликованной в 1963 г. его первой монографии: “Теории интенсивностей в ИКС многоатомных молекул”, уже через год в расширенном варианте была переведена и издана в США.

В 1972 г. вышла фундаментальная монография “Колебания молекул” (М.В. Волькенштейн, Л.А. Грибов, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов).

В 1965 г. Л.А. Грибов стал доктором физико-математических наук, а в 1968 г. получил звание профессора.

Л. А. Грибов существенно расширил поле исследований, создав вместе с учениками последовательную и взаимосвязанную теорию и эффективные методы расчетов (включая развитое программное обеспечение для ЭВМ) колебательных и электронно-колебательных спектров крупных молекул и полимеров, в том числе и спектров с временным разрешением (пико- и фемтосекундных). Результаты исследований в этих направлениях составили содержание серии монографий, построенных на оригинальных материалах. Эта серия по широте обсуждаемых вопросов и глубине их проработки не имеет аналогов в мировой литературе. Некоторые из монографий изданы в США и Англии. По этим книгам учились два поколения спектроскопистов.

Л.А. Грибов и его ученик М.Е. Эляшберг являются основоположниками нового научного направления – создания действующих версий так называемых экспертных систем. Впервые в теоретической спектроскопии и в химии вообще был

применен оказавшийся очень эффективным аппарат дискретной математики, что положило начало широкому внедрению этих методов в химию и составило значительную часть быстро развивающейся области науки – химической информатики. В 1999 г. за цикл работ по созданию теории и методов расчета оптических молекулярных спектров и разработку экспертной системы для идентификации и анализа сложных соединений Л.А. Грибову и трем его ученикам – профессорам В.И. Баранову, В.А. Дементьеву и М.Е. Эляшбергу – была присуждена Государственная премия России в области науки и техники.

По инициативе Л.А. Грибова началось использование методов квантовой химии для изучения теории действия органических реагентов в аналитической химии. Им детально рассмотрен вопрос о влиянии полярных заместителей на протекание некоторых важных реакций комплексообразования.

В последние годы Л.А. Грибовым предложен (как естественное расширение общей теории спектров) новый подход к анализу химических превращений, позволивший с единых позиций описывать как термические, так и фотохимические реакции и вычислять их вероятности. Им также решен вопрос о физической природе приема, передачи и преобразования сигналов и информации в молекулярном пространстве, т.е. намечено одно из возможных направлений в создании молекулярных компьютеров.

Круг затронутых Л.А. Грибовым вопросов очень широк и нашел отражение в статьях (~600) и в монографиях (более 20). Значительная часть деятельности Л.А. Грибова связана с преподаванием. Он читал курсы лекций во многих университетах России и за рубежом, автор двух учебников для вузов: “Квантовая химия” и “Основы физики”.

Среди его учеников 10 докторов наук и более 60 кандидатов. Коллеги, друзья и ученики поздравляют Льва Александровича с юбилеем и желают здоровья и дальнейших больших творческих успехов.

Редколлегия “Журнала физической химии” присоединяется к этим пожеланиям.

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 22.11.2002 г.

Подписано к печати 24.03.2003 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 9.0 тыс.

Уч.-изд. л. 24.9

Бум. л. 12.0

Тираж 368 экз.

Зак. 7209

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредитель: Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099, Москва, Шубинский пер., 6