ISSN 0044-4537

Том 78, Номер 5

Май 2004



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.maik.ru



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 78 № 5 2004 Май

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

Журнал издается под руководством Отделения химии и наук о материалах РАН

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко, Г.Ф. Воронин, В.В. Громов (*заместитель главного редактора*), В.А. Даванков, Ю.А. Ершов, А.А. Лопаткин, В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. 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@maik.ru

Москва
Издательство "Наука"

Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"

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

СОДЕРЖАНИЕ

Том 78, номер 5, 2004 г.

Кинетическая модель фотолиза полиметилметакрилата
Ю. А. Михеев, Ю. А. Ершов 775

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Фазовые равновесия в четырехкомпонентных водно-солевых системах $H^+, Me_1^{n+}, Me_2^{m+} \| Cl^- – H_2O$ ($Me_i^{n(m)+}$ = Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) при 25°C
Н. А. Чарыков, М. В. Чарыкова 789

Термодинамические характеристики амилозы, амилопектина и крахмала в области 6–320 K
В. Ф. Урьяш, А. Е. Груздева, Н. Ю. Кокурина, Н. В. Гришатова, В. Н. Ларина 796

Термодинамические свойства газообразных монохлоридов лантана и лантаноидов
А. Д. Червонный, Н. А. Червонная 805

Стандартные энтальпии образования D,L-α-аланил-D,L-аспарагина и продуктов его диссоциации в водном растворе
Г. Г. Горболетова, Л. А. Кочергина 810

Теплоемкость и температуропроводность водных растворов солей щелочных металлов в широком диапазоне давлений
З. И. Зарипов, С. А. Бурцев, С. А. Булаев, Г. Х. Мухамедзянов 814

Термохимия соединений ряда $A^{II}UO_2(SO_4)_2 \cdot nH_2O$($A^{II}$–Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)
Н. В. Карякин, А. В. Князев, С. А. Гаврилова 819

Оценка критических температур и плотности расплавленных галогенидов щелочных металлов
А. Л. Новожилов, А. В. Поволоцкий 824

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Моделирование взаимодействия материала мелющих тел с обрабатываемым веществом на примере обработки кварца в мельнице со стальной фурнитурой
Ф. Х. Уракаев, Т. А. Кетегенов, О. А. Тюменцева, В. В. Болдырев 828

Некоторые особенности кинетики изотермической дегидратации игольчатых кристаллов $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$
В. В. Кохановский 835

Цепной механизм реакции 2,5-диметил-1,4-гидрохинона с N-фенил-1,4-бензохинонмоноимином
А. В. Антонов, В. Т. Варламов 840

Получение и физико-химические свойства высокодисперсного оксида титана, закрепленного на цеолите и силикагеле
Е. В. Макшина, А. Л. Кустов, Б. В. Романовский, Д. С. Терещенко, А. И. Болталин 845

Димеризация гексафторбутадиена-1,3 при высоких давлениях
Д. И. Москвин, А. А. Жаров, И. И. Яковлева 850

Кинетическое моделирование фемтосекундной динамики ядер в системах с квазипересечением электронных термов
В. В. Еремин, Ю. Ю. Пахомова, Н. Е. Кузьменко 854

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Растворимость криптона в растворах бромидов калия и тетра-*н*-бутиламмония в изотопомерах метанола при различных температурах
В. К. Абросимов, Е. В. Иванов, Н. Г. Иванова 861

Модельный расчет предельных значений эквивалентной электропроводности тетраалкиламмониевых ионов в различных растворителях при 298.15 K
Е. М. Кузнецова 868

Параметры предельной ионной электропроводности в водных растворах селенита натрия
С. Д. Гениева, Л. Т. Влаев 875

Полевая диаграмма растворов молекул с переносом заряда в возбужденном состоянии
В. И. Томин, А. Кшыштофович 880

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Протонирование галогензамещенных алюминий(III)фталоцианинов. Квантово-химические расчеты и спектрофотометрическое титрование
С. В. Зайцева, С. А. Зданович, Т. Н. Соколова, Т. Н. Ломова 886

Тепловое взаимодействие двух поглощающих дисперсных частиц в поле электромагнитного излучения
И. В. Кривенко, Л. А. Уварова 894

О возможности существования периодического распределения зарядовой плотности в металл-аммиачных системах
В. К. Мухоморов 899

Критерий стеклования жидкостей в модели возбужденных атомов
Д. С. Сандитов, Ш. Б. Цыдыпов, А. Б. Баинова 906

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Особенности адсорбции и электросорбции изомеров амино- и оксибензойных кислот из водных растворов углеродным адсорбентом
Н. П. Моргун, В. В. Хабалов 912

Электронные свойства поверхности шунгита по данным экзоэмиссии
И. В. Крылова 917

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Относительный анализ хроматографического удерживания гликозидов цианидина
В. И. Дейнека, А. М. Григорьев 923

Термодинамические характеристики растворения сорбатов в бинарной жидкокристаллической фазе и ее селективные свойства в условиях газовой хроматографии
Л. А. Онучак, И. М. Муханова, Е. П. Соколова 927

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Константы устойчивости ассоциатов сахарозы и рафинозы с глицином и DL-аланином в водных растворах
Е. В. Парфенюк, О. И. Давыдова 933

Влияние белка на кристаллизацию фосфатов и карбонатов кальция из растворов, моделирующих плазму крови человека
С. В. Дорожкин 937

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

взаимосвязь транспортной пористой структуры с гидродинамической проницаемостью неорганических мембран
Е. И. Школьников, И. А. Родионова, А. П. Солдатов, А. Джулбе, В. В. Волков 943

Взаимосвязь параметров формальной кинетики релаксационных процессов в среде с ловушками и флуктуационных параметров, рассчитанных методом Монте-Карло
В. Л. Клочихин, И. В. Посошков, С. Г. Лакеев, С. Ф. Тимашев 948

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние хлористого водорода и оксида азота на термическое разложение паров метилнитрамина
Р. С. Степанов, Л. А. Круглякова, Ю. В. Кекин, А. М. Астахов 955

Термодинамические свойства расплавов систем Ga–Si (Ge, Sn, Pb)
В. С. Судавцова, Т. Н. Зиневич, Н. В. Котова, Е. А. Белобородова 957

Contents

Vol. 78, No. 5, 2004

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

Kinetic Model of Photolysis of Poly(methyl methacrylate)
Yu. A. Mikheev and Yu. A. Ershov 775

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Phase Equilibria in Four-Component Water–Salt Systems $H^+, Me_1^{n+}, Me_2^{m+} \parallel Cl^- – H_2O$ ($Me_i^{n(m)+}$ = Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) at 25°C
N. A. Charykov and M. V. Charykova 789

The Thermodynamic Characteristics of Amylose, Amylopectin, and Starch in the Temperature Range 6–320 K
V. F. Ur'yash, A. E. Gruzdeva, N. Yu. Kokurina, N. V. Grishatova, and V. N. Larina 796

The Thermodynamic Properties of Gaseous Lanthanum and Lanthanide Monochlorides
A. D. Chervonnyi and N. A. Chervonnaya 805

The Standard Enthalpies of Formation of D,L-α-Alanyl-D,L-asparagine and the Products of Its Dissociation in Aqueous Solution
G. G. Gorboletova and L. A. Kochergina 810

The Heat Capacity and Thermal Diffusivity of Aqueous Solutions of Alkali Metal Salts in a Wide Pressure Range
Z. I. Zaripov, S. A. Burtsev, S. A. Bulaev, and G. Kh. Mukhamedzyanov 814

The Thermochemistry of Compounds of the series $A^{II}UO_2(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ (A^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn)
N. V. Karyakin, A. V. Knyazev, and S. A. Gavrilova 819

Estimation of the Critical Temperatures and Densities of Molten Alkali Metal Halides
A. L. Novozhilov and A. V. Povolotskii 824

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

A Simulation of the Interaction between the Material of Milling Bodies and the Substance under Processing for the Example of Quartz Processing in a Mill with Steel Fittings
F. Kh. Urakaev, T. A. Ketegenov, O. A. Tyumentseva, and V. V. Boldyrev 828

Some Kinetic Features of Isothermal Dehydration of Needle $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$ Crystals
V. V. Kokhanovskii 835

The Chain Mechanism of the Reaction between 2,5-Dimethyl-1,4-hydroquinone and N-Phenyl-1,4-benzoquinonemonoimine
A. V. Antonov and V. T. Varlamov 840

The Synthesis and Physicochemical Properties of Highly Dispersed Titanium Dioxide on Zeolite and Silica Gel
E. V. Makshina, A. L. Kustov, B. V. Romanovskii, D. S. Tereshchenko, and A. I. Boltalin 845

The Dimerization of Hexafluorobutadiene-1,3 at High Pressures
D. I. Moskvin, A. A. Zharov, and I. I. Yakovleva 850

Kinetic Modeling of Femtosecond Dynamics of Nuclei in Systems with Quasi-Crossing of Electronic Terms
V. V. Eremin, Yu. Yu. Pakhomova, and N. E. Kuz'menko 854

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Solubility of Krypton in Solutions of Potassium Bromide and Tetra-*n*-butylammonium in Isotopomers of Methanol at Various Temperatures
V. K. Abrosimov, E. V. Ivanov, and N. G. Ivanova 861

Model Calculation of the Limiting Equivalent Conductance of Tetraalkylammonium Ions in Different Solvents at 298.15 K
E. M. Kuznetsova 868

Parameters of Limiting Ion Conductivity in Aqueous Solutions of Sodium Selenite
S. D. Genieva and L. T. Vlaev 875

Field Diagram of Solutions for Molecules with Charge Transfer in the First Excited State
V. I. Tomin and A. Krzysztofowicz 880

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

The Protonation of Halogenated Aluminum(III)phthalocyanines: Quantum-Chemical Calculations and Spectrophotometric Titration
S. V. Zaitseva, S. A. Zdanovich, T. N. Sokolova, and T. N. Lomova 886

Thermal Interaction of Two Absorbing Disperse Particles in an Electromagnetic Radiation Field
I. V. Krivenko and L. A. Uvarova 894

On Possible Existence of a Periodic Charge Density Distribution in Metal–Ammonia Systems
V. K. Mukhomorov 899

A Criterion of the Vitrification of Liquids in the Model of Excited Atoms
D. S. Sanditov, Sh. B. Tsydypov, and A. B. Bainova 906

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Specific Features of the Adsorption and Electrosorption of the Isomers of Amino- and Hydroxybenzoic Acids from Aqueous Solutions on Carbon Adsorbents
N. P. Morgun and V. V. Khabalov 912

An Exoemission Study of the Electronic Properties of the Shungite Surface
I. V. Krylova 917

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Relative Analysis of the Chromatographic Retention of Cyanidin Glycosides
V. I. Deineka and A. M. Grigor'ev 923

Thermodynamic Parameters of Dissolution of Sorbates in a Binary Liquid-Crystal Phase and Its Selectivity in Gas Chromatography
L. A. Onuchak, I. M. Mukhanova, and E. P. Sokolova 927

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Stability Constants for Associates of Saccharose and Raffinose with Glycine and DL-Alanine in Aqueous Solutions
E. V. Parfenyuk and O. I. Davydova 933

Influence of a Protein on the Crystallization of Calcium Phosphates and Carbonates from Solutions Simulating Human Blood Plasma
S. V. Dorozhkin 937

OTHER PROBLEMS OF PHYSISCAL CHEMISTRY

Relation between the Porous Transport Structure of Inorganic Membranes and their Hydrodynamic Permeability
E. I. Shkol'nikov, I. A. Rodionova, A. P. Soldatov, A. Julbe, and V. V. Volkov 943

Relation between Formal Kinetic Parameters of Relaxation Processes in a Medium with Traps and Fluctuation Parameters Calculated by the Monte Carlo Method
V. L. Klochikhin, I. V. Pososhkov, S. G. Lakeev, S. F. Timashev 948

SHORT COMMUNICATIONS

Influence of Hydrogen Chloride and Nitrogen Oxide on the Thermal Decomposition of Methylnitroamine Vapor
R. S. Stepanov, L. A. Kruglyakova, Yu. V. Kekin, and A. M. Astakhov 955

Thermodynamic Properties of Ga–Si (Ge, Sn, Pb) Melts
V. S. Sudavtsova, T. N. Zinevich, N. V. Kotova, and E. A. Beloborodova 957

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 775–788

УДК 541.14

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОТОЛИЗА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2004 г. Ю. А. Михеев*, Ю. А. Ершов**

*Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

**Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Поступила в редакцию 10.06.2003 г.

Показано, что главное направление фотолиза полиметилметакрилата при температуре ~20°C включает в себя отщепление боковых сложно-эфирных групп с одновременным образованием ненасыщенных связей C=C в скелетах главных цепей макромолекул. Отмечено, что особенность процесса заключается в том, что расходование эфирных групп подчиняется кинетическому закону второго порядка, тогда как накопление связей C=C протекает в соответствии с уравнением первого порядка и относительно быстро останавливается на предельной концентрации 1.4 моль/кг. Установлено, что скорость этого процесса превышает на 1.5–2 порядка скорость фотохимических разрывов главных цепочек макромолекул при том, что деполимеризация с выделением мономера при температуре ~20°C практически отсутствует. Описанные закономерности объяснены в рамках супрамолекулярной структурно-кинетической модели цепных реакций с участием поглощающих УФ-свет свободных макрорадикалов. Показано, что согласно модели, реакционные цепи разрушения эфирных групп и разрывов макромолекул протекают в наноразмерных неоднородных зонах (нанофазах), отличающихся размерами нанопор, при этом наличие предела у процесса накопления связей C=C обусловлено их расходованием во вторичных реакциях. Получены соответствующие теоретические кинетические уравнения.

Полиметилметакрилат (ПММА) является представителем акриловых полимеров, нашедших широкое применение в различных областях техники, медицины и быта. Обладая хорошими механическими и оптическими свойствами, он рано стал объектом исследования в руках фотохимиков. Работы по изучению закономерностей фотохимического разрушения ПММА начались более 40 лет назад, и к настоящему моменту накопилось большое число публикаций на эту тему. Вместе с тем, относящиеся к данной проблеме материалы до сих пор не получили необходимого обобщения и кинетическая модель фотохимического процесса не разработана.

Адекватная кинетическая модель фотолиза ПММА рассмотрена в настоящей статье. В основу модели положены представления о супрамолекулярной каркасно-мицеллярной организации некристаллической полимерной матрицы (НКПМ) [1–4]. Согласно этим представлениям, НКПМ представляет собой систему молекулярно-цепных губчатых мицелл (*g*-мицеллы с размерами порядка десятков нм), занимающих ячейки ажурного каркаса, построенного из паракристаллических доменов (*pc*-каркас). При этом небольшая часть звеньев полимерных цепей входит в домены *pc*-каркаса, а основная часть звеньев формирует *g*-мицеллы. Каждая *g*-мицелла, рассматриваемая как реальный нанофазный микрореактор, состоит из зерна (v-зона), начиненного тесными нанопорами с размерами порядка химической связи и толщины макромолекулы (0.1–0.5 нм) и слоя супернанопор (*s*-зона), отделяющего зерно от окружающих его стенок *pc*-каркаса (размеры супернанопор составляют 1.5–3 нм). Данная супрамолекулярная модель показала свою плодотворность при объяснении особенностей цепных реакций [1, 2], фотохимических реакций [3] и структурно-физических процессов [4].

Современные представления о механизме фотолиза ПММА

Поглощение УФ-света сложноэфирными группами ПММА (длина волны света в максимуме полосы поглощения λ_{max} = 214 нм, ε_{max} = 156 л/(моль см) [5]) вызывает распад этих групп на свободные радикалы и сопровождается разрывами главных макромолекулярных цепей. Последующие превращения свободных радикалов приводят к образованию летучих продуктов реакции: CO, CO_2, метилформиата ($HCOOCH_3$), метанола (CH_3OH) метана (CH_4) и H_2.

Вопросу изменения молекулярной массы (*M*) ПММА при фотолизе в литературе уделено достаточно много внимания. Установлено, что изменение *M* полимера в течение длительного фотолиза обусловлено разрывами главных макромолекулярных цепей по закону случая. При этом скорость накопления числа разрывов макромолекул прямо пропорциональна интенсивности УФ-радиации [6–11]. Приводимые различными авто-

Относительные радиоактивности (I/I_0) газообразных продуктов фотолиза ПММА светом с $\lambda = 254$ нм в вакууме (*A*) и в атмосфере NO при $p = 40$ мм Hg (*B*)

Полимер	I_0	*A*	*B*
I	300	2.77	1.00
II	238	1.97	0.54
III	195	0.06	0.16
IV	312	0.05	0.11

Обозначения: I_0 – радиоактивность полимера, имп./(с ммоль CO_2).

рами значения квантового выхода разрывов макромолекул (монохроматический свет с $\lambda = 254$ нм, $\varepsilon_{254} = 0.37$ л/(моль см) [12]) значительно различаются: $\gamma_{n,\,air} = 2.3 \times 10^{-3}$ [6], $\gamma_n = 12 \times 10^{-3}$ [7], $\gamma_{n,\,air} = (13–18) \times 10^{-3}$ и $\gamma_n = (22–40) \times 10^{-3}$ [8], $\gamma_{n,\,air} = 3.2 \times 10^{-2}$ и $\gamma_n = 5 \times 10^{-2}$ [9, 10], $\gamma_{n,\,air} = 8.7 \times 10^{-3}$ и $\gamma_n = 4.8 \times 10^{-3}$ [11] (величина $\gamma_{n,\,air}$ характеризует фотопроцесс, протекающий в пленках в атмосфере воздуха, γ_n – в отсутствие кислорода). При использовании монохроматического УФ-света с длиной волны $\lambda = 260$ нм найдены значения $\gamma_{n,\,air} = 2.1 \times 10^{-4}$ [13], $\gamma_n = 0.84 \times 10^{-4}$ [14].

Методом ЭПР установлено, что одновременно с фотоиндуцированными разрывами главных макромолекулярных цепей образуются концевые макрорадикалы $\sim CH_2(CH_3)C^{\bullet}(COOCH_3) \equiv R^{\bullet}_{end}$. При этом в полимере, тщательно очищенном от мономера, скорость образования радикалов $R^{\bullet}_{end}$ примерно в 5 раз меньше скорости разрывов макромолекул [11].

При достаточно высокой температуре образующиеся в условиях фотолиза радикалы $R^{\bullet}_{end}$ претерпевают деполимеризацию с выделением молекул мономера (ММА) [5, 15]. Однако при комнатной температуре ~20°C процесс выделения ММА в условиях фотолиза ПММА практически полностью отсутствует [5, 15, 16]. (При температуре ~20°C деполимеризация не наблюдается также при воздействии на ПММА ионизирующей радиации [17] и активных свободных радикалов $Cl^{\bullet}$ [18].

Авторы [16] изучали выходы газообразных продуктов фотолиза ($\lambda = 254$ нм) с использованием тщательно очищенных образцов полимера, макромолекулы которого были помечены радиоактивным изотопом углерода C^{14} в четырех разных позициях:

$\sim CH_2C(CH_3)(C^{14}OOCCH_4)\sim$ (I),

$\sim CH_2C(CH_3)(COOCC^{14}H_3)\sim$ (II),

$\sim CH_2C^{14}(CH_3)(COOCCH_3)\sim$ (III),

$\sim CH_2C(C^{14}H_3)(COOCCH_3)\sim$ (IV).

При этом определяли радиоактивность летучих продуктов реакции, накопившихся после 50 ч облучения образцов в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления 10^{-4} мм Hg, и ампулах, содержащих окись азота под давлением 40 мм Hg. Радиоактивность исходных ПММА и летучих продуктов фотолиза определяли после их сжигания до воды и CO_2. Результаты [16], пересчитанные для наглядности на исходную радиоактивность полимера, представлены в таблице.

Из таблицы следует, что фотолиз ПММА в вакууме приводит к концентрированию радиоактивного углерода в случаях, если атомы C^{14} входят в боковые сложноэфирные группы $COOCH_3$ (образцы I, II). Наоборот, летучие продукты фотолиза образцов III, IV практически не обладают радиоактивностью по сравнению с продуктами сжигания исходного меченого ПММА. Это свидетельствует о практическом отсутствии процесса деполимеризации и одновременно о том, что главным направлением фотолиза является разрушение групп $COOCH_3$.

Отметим также, что окись азота замедляет разрушение сложноэфирных групп ПММА. Как известно, молекулы NO обладают неспаренными электронами и способны акцептировать образующиеся при фотолизе свободные радикалы. По этой причине окись азота использовали в свое время для выявления цепного механизма фотохимических реакций [19]. Из приведенной таблицы следует, что окись азота снижает скорость разрушения групп $COOCH_3$ примерно в 3 раза по сравнению с опытами в вакууме. Этот факт доказывает наличие цепного механизма фотолиза ПММА.

Данные относительно количественного состава летучих продуктов фотолиза ПММА противоречивы. Так, в [8] методом газовой хроматографии установлено, что среди летучих соединений преобладают метанол ($\gamma_{MeOH} = 0.48$) и метилформиат ($\gamma_{HCOOCH_3} = 0.14$). Кроме того, были зарегистрированы CO, CO_2, CH_4 и H_2, квантовые выходы которых не определялись. В [15] использовали метод масс-спектрометрии и обнаружили, что облучение пленок ПММА при температуре ~20°C нефильтрованным светом ртутной лампы среднего давления (ДРШ-1000) приводит к выделению преимущественно метилформиата. Образование метилформиата в качестве главного продукта реакции установлено также в [20].

Различие в количественном составе газообразных продуктов может, на наш взгляд, отражать неодинаковую физическую структуру испытуемых образцов, определяемую конкретным способом их приготовления. Например, в [21] использовали методику лиофильной сушки. Для этого раствор полимера в бензоле сначала замораживали, а затем бензол подвергали сублимации в вакууме из замороженного состояния. Полученные таким образом *дилатантные* образцы по своей структуре соответствуют микропористым адсор-

бентам и обладают весьма развитой системой супернанопор [4]. Газохроматографический анализ летучих продуктов фотолиза таких образцов [21] показал наличие CO, метилформиата и метанола в количественном соотношении 1 : 2 : 4, т.е. метанол в данном случае был главным продуктом распада групп $COOCH_3$. Не исключено, что вариации в составе летучих продуктов фотолиза обусловлены различием скоростей конкурентных вторичных реакций образующихся свободных метоксикарбонильных радикалов в нанопорах, отличающихся динамикой объемных пульсаций [1, 2].

Согласно модели нанофазного процесса, разрывы главных макромолекулярных цепей должны осуществляться преимущественно в супернанопорах [1–3]. В пользу этого свидетельствует также и результат [21], показавший относительно высокий выход разрывов макромолекул в дилатантных образцах по сравнению с пленками, а именно, один разрыв на 19 молекул летучих соединений. Между тем, при фотолизе пленок, отличающихся значительно меньшим количеством супернанопор, выход разрывов макромолекул соотносится с выходом летучих продуктов как 1 : 75 [11].

В работе [11] процесс разрушения функциональных групп ПММА изучали методом ИК-спектроскопии с использованием пленок толщиной от 10 до 15 мкм и установили, что квантовый выход разрушения $COOCH_3$ под действием УФ-света с $\lambda = 254$ нм близок к 1 (примерно с такой же эффективностью расходуются и CH_2-группы, тогда как содержание α-метильных групп снижается очень медленно). Авторы [11] следили за расходованием эфирных групп по их поглощению в области частот от 1100 до 1300 $см^{-1}$, в которой наблюдаемая картина осложняется межмолекулярным взаимодействием соседних эфирных групп.

Более точными в кинетическом плане являются результаты ИКС-исследования тонких пленок ПММА (0.5–1.5 мкм) [5], нанесенных на пластинки NaCl. В [5] расходование эфирных групп регистрировалось по полосе валентных колебаний C=O-связей (1730 $см^{-1}$) вплоть до глубоких степеней превращения. Уточненное значение начального квантового выхода разрушения эфирных групп для УФ-света с $\lambda = 254$ нм оказалось равным 0.5. Установлено, что полуширина полосы 1730 $см^{-1}$ ($\Delta\nu = 27 \pm 1$ $см^{-1}$) не изменяется в ходе фотолиза, и поэтому для расчетов использовали формулу $c = c_0 D_{1730}/D^0_{1730}$, где c и c_0 – текущая и начальная концентрации эфирных групп, D и D^0 – соответствующие оптические плотности.

Кинетические кривые расходования эфирных групп, полученные в [5] при трех различных интенсивностях УФ-радиации ртутной лампы среднего давления, приведены на рис. 1. Эти кривые трансформируются друг на друга с учетом пря-

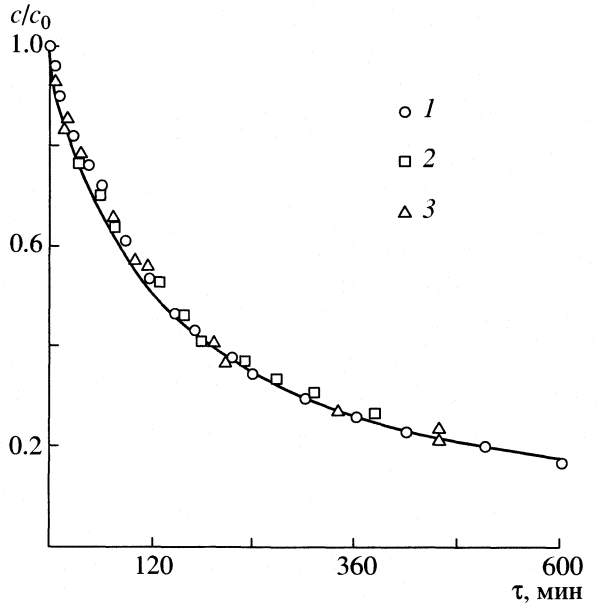


Рис. 1. Кинетические кривые фотохимического разрушения групп $COOCH_3$ при фотолизе пленок ПММА. Интенсивность УФ-радиации, квант/($см^2$ с): *1* – 2.1×10^{16}, *2* – 2.7×10^{16}, *3* – 7.77×10^{16}. (По данным [5].)

мой пропорциональной зависимости скорости реакции от интенсивности УФ-радиации. Обобщенная кривая на рис. 1 рассчитана по уравнению

$$c/c_0 = (1 + K(I)c_0 t)^{-1} \qquad (1)$$

процесса с кинетическим вторым порядком, где $K(I)c_0 = 0.0083$ $мин^{-1}$, I – интенсивность УФ-радиации. Кривая (рис. 1) хорошо согласуется с экспериментальными точками вплоть до глубины превращения 80%.

Учитывая одинаковую высокую скорость разрушения боковых $COOCH_3$-групп и CH_2-групп, расположенных в главных цепях макромолекул ПММА [11], и очень низкую скорость разрывов макромолекул, можно предположить, что главным полимерным продуктом фотолиза должны быть ненасыщенные связи C=C (группы $P^=$), расположенные на серединных участках макромолекул. Действительно, образование $P^=$-групп установлено в [22]. Они обладают полосой поглощения в УФ-области с $\lambda_{max} = 195$ нм [5, 22–24] (рис. 2) и высоким коэффициентом экстинкции $\varepsilon_{max} = 11500$ л/(моль см) [5]. (Необходимую для вычисления коэффициента экстинкции концентрацию накопленных групп $P^=$ определяли методом озонирования.)

Кинетика накопления $P^=$-групп в ходе фотолиза пленок ПММА зарегистрирована в [23] и затем уточнена в [5]. Начальная скорость этого процесса прямо пропорциональна интенсивности УФ-радиации, и начальное значение квантового вы-

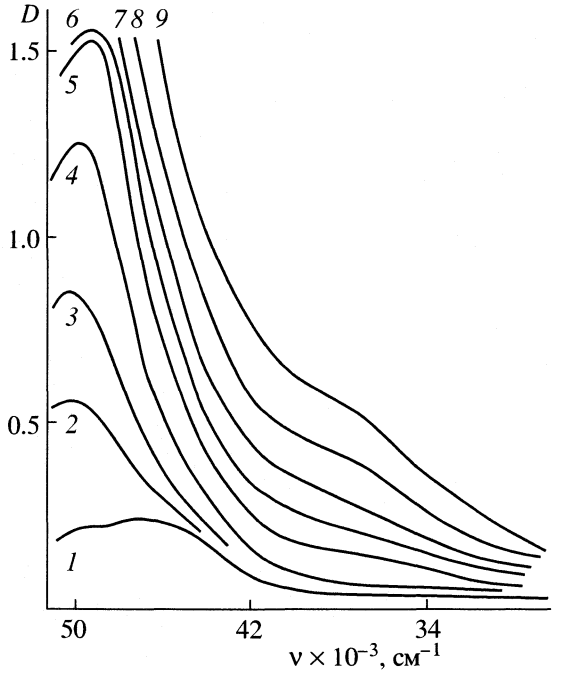


Рис. 2. Трансформация зависимости оптической плотности от волнового числа в УФ-диапазоне при фотолизе пленки ПММА (толщина 1 мкм) в вакууме полным светом лампы ДРШ-500, $I_0 = 2.7 \times 10^{16}$ квант/(см^2 с). Время фотолиза, мин: *1* – 0, 2 – 12, *3* – 25, *4* – 60, *5* – 300, *6* – 510, *7* – 920, *8* – 1060, *9* – 1560. (По данным [22, 31]).

хода $P^=$-групп ($\lambda = 254$ нм) составляет 0.5, т.е. равно квантовому выходу разрушения $COOCH_3$-групп. (При облучении пленок фильтрованным УФ-светом с $\lambda > 280$ нм полоса поглощения групп $P^=$ не наблюдается.)

Обращаясь к спектрам на рис. 2 можно заметить, что рост полосы поглощения $P^=$-групп сопровождается постепенным небольшим смещением максимума в длинноволновую область спектра. Это связано с аппаратурным артефактом, а именно, рассеянием коротковолновой составляющей УФ-света дейтериевой лампы на оптических деталях (призмах и зеркалах) внутри спектрофотометра. Рассеянное внутри прибора коротковолновое излучение искажает сигнал, формируемый на детекторе монохроматического светового потока, прошедшего через анализируемую пленку. Учитывая это искажение с помощью известной методики, автор [5] дает уточненные значения $\lambda_{max} = 196$ нм и $\varepsilon_{max} = 11500$ л/(моль см). Позднее, на более совершенном приборе в [24] установлено, что максимум полосы поглощения $P^=$-групп, накапливающихся при фотолизе пленок ПММА, находится устойчиво в точке $\lambda_{max} = 195$ нм.

На рис. 2 также видно, что фотолиз ПММА сопровождается увеличением оптической плотности в виде бесструктурного фона в интервале частот от 50000 до 30000 см$^{-1}$ ($200 < \lambda < 330$ нм). Этот эффект обусловлен уменьшением прозрачности пленок вследствие рассеяния света на пустотах, образующихся в пленках в результате разрушения $COOCH_3$-групп и десорбции образующихся летучих соединений из пленок. Бесструктурный фон зависимости $D(\lambda)$, вызванный рассеянием света и названный в литературе спектром мутности, обычно описывается формулой $D = \text{const}\,\lambda^{-n}$, или $\lg D = \lg\text{const} - n\lg\lambda$.

Автор [5], исходя из установленного значения $n = 3.7$ и используя логику работы [25], оценивает диаметр образующихся пустот ≈80 нм. Данный результат свидетельствует, что генерируемые при фотолизе элементарные пустоты ("дырки", объем которых равен объемам эфирных групп) не распределяются гомогенно в матрице, а коалесцируют друг с другом. Говоря другими словами, генерируемый фотохимическим способом "свободный объем" в действительности несовместим с полимером.

Потери УФ-света за счет рассеяния на пустотах суммируются с потерями за счет поглощения накапливающимися продуктами фотолиза. В число макромолекулярных продуктов фотолиза ПММА кроме $P^=$-групп входят образующиеся в значительно меньших количествах соединения с хромофорными группами, расположенными на концах макромолекул и состоящими из сопряженных C=C- и C=O-связей: ~CH=C(CH_3)C(=O)OCH_3 (их полоса поглощения имеет максимум при $\lambda = 214$–217 нм), и еще соединения с $\lambda_{max} \approx 280$ нм (возможно, макромолекулярные альдегиды). Однако рост оптической плотности от спектра мутности и других продуктов фотолиза имеет значительно меньшую скорость по сравнению с оптической плотностью групп $P^=$. С учетом сказанного, авторы [5, 23] дают кинетическое уравнение накопления групп $P^=$

$$[P^=] = [P^=]_\infty[1 - \exp(-kt)] \qquad (2)$$

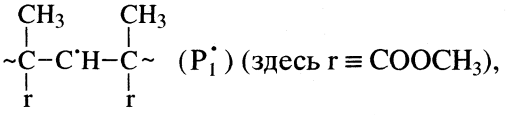
(исправленная в [5] величина $[P^=]_\infty$ равна 1.4 моль/л). На рис. 3 представлены графики кинетических кривых, построенные в полулогарифмических координатах в соответствии с линейной анаморфозой уравнения (2): $\lg([P^=]_\infty/([P^=]_\infty - [P^=]) = 0.434kt$. Как видно, феноменологическое уравнение (2) хорошо согласуется с экспериментальными точками.

Подводя итог рассмотренному материалу отметим, что исследователи фотолиза ПММА до настоящего времени отмечают только фотодиссоциацию химических связей в группах $COOCH_3$. Между тем, замедление распада эфирных групп под влиянием окиси азота, а также сочетание кинетического моноэкспоненциального закона накопления ненасыщенных групп $P^=$ с кинетичес-

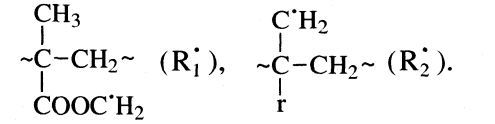
ким вторым порядком расходования эфирных групп, свидетельствуют о более сложном механизме процесса, в котором важную роль играют вторичные фотохимические реакции с участием свободных макрорадикалов.

Строение и свойства свободных макрорадикалов, образующихся при фотолизе ПММА

Строение и свойства макрорадикалов, образующихся в реакциях ПММА с активными радикалами, изучены методом ЭПР в [26, 27–31] (в [27–31] для генерации радикалов использовали фотолизующиеся хлориды железа и комплексные соединения Fe(III)). При 77 K стабилизируются три типа первичных макрорадикалов:



$(P_1^{\bullet})$ (здесь $r \equiv COOCH_3$),



$(R_1^{\bullet})$,

$(R_2^{\bullet})$.

Эти радикалы различаются своими фотохимическими свойствами и термической устойчивостью. Так, радикалы $R_2^{\bullet}$ не обладают заметной чувствительностью к свету ближнего УФ- и видимого диапазонов длин волн. Радикалы $P_1^{\bullet}$ претерпевают распад под действием УФ-света в диапазоне $\lambda < 300$ нм (коэффициент экстинкции радикалов $P_1^{\bullet}$ на длине волны $\lambda = 254$ нм равен 1200 ± 300 л/(моль см) [26]):

$$P_1^{\bullet} + h\nu \longrightarrow \sim CH{=}C(CH_3){\sim}\ (P^{=}) + r^{\bullet}. \qquad (I)$$

Радикалы $R_1^{\bullet}$ фотолизуются (при 77 K) УФ-светом в диапазоне длин волн от 340 до 390 нм (коэффициент экстинкции при $\lambda_{max} = 370$ нм равен $\varepsilon_{max} = 600$ л/(моль см) [26]):

$$R_1^{\bullet} + h\nu \longrightarrow \sim C(CH_3)(C^{\bullet}{=}O){\sim}\ (P_2C^{\bullet}O) +$$

$$+ H_2CO \text{ (главная реакция)},$$

$$R_1^{\bullet} + h\nu \longrightarrow \sim C(CH_3)(CHO){\sim} +$$

$$+ HC^{\bullet}O \text{ (второстепенная реакция, идущая с малым выходом)}.$$

В свою очередь, радикалы $P_2C^{\bullet}O$ способны распадаться под действием света в широком диапазоне длин волн ($\lambda < 650$ нм, $\varepsilon_{254} = 1000$ л/(моль см) [26]) с образованием макрорадикалов $P_2^{\bullet}$ ($\sim CH_2C^{\bullet}(CH_3)CH_2\sim$)

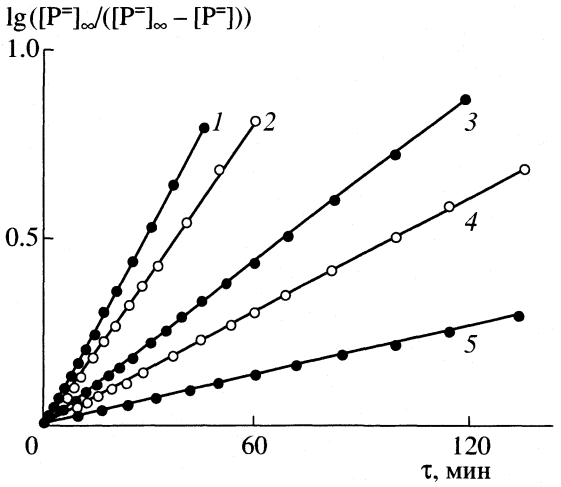


Рис. 3. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых накопления групп $P^{=}$ при фотолизе пленок ПММА (толщина 0.5 мкм). Интенсивность УФ-радиации, квант/(см^2 с): *1* – 4.74×10^{16}, *2* – $3.55 \times \times 10^{16}$, *3* – 2.08×10^{16}, *4* – 1.28×10^{16}, *5* – 0.62×10^{16}. (По данным [23, 31].)

$$P_2C^{\bullet}O + h\nu \longrightarrow P_2^{\bullet} + CO.$$

(Цепочка фотохимических реакций $R_1^{\bullet} \longrightarrow \longrightarrow P_2C^{\bullet}O \longrightarrow P_2^{\bullet}$ была продемонстрирована и на образцах ПММА, предварительно подвергнутых γ-радиолизу [32].)

В смеси стабилизированных макрорадикалов ПММА (77 K) наименее активными в термических реакциях являются радикалы $P_1^{\bullet}$. Более активные радикалы $R_1^{\bullet}$ и $R_2^{\bullet}$ обмениваются на $P_1^{\bullet}$ при нагревании фотолизованных образцов от 77 до 170 K, причем радикалы $P_1^{\bullet}$ устойчивы до 240 K [26].

В стеклообразных пленках ПММА процесс фотохимического разрыва главных макромолекулярных цепей, как отмечалось ранее, имеет скорость на 1.5–2 порядка меньше скорости разрушения эфирных групп. Установлено, что он может протекать путем термического распада радикалов $P_1^{\bullet}$ и $P_2^{\bullet}$ [26, 33]

$$P_1^{\bullet} \longrightarrow \sim CH{=}C(CH_3)(COOCH_3) + \quad (II)$$
$$+ {}^{\bullet}CH_2C(CH_3)(COOCH_3){\sim}\ (R_4^{\bullet}),$$

$$P_2^{\bullet} \longrightarrow \sim CH_2(CH_3){=}CH_2 + \quad (III)$$
$$+ {}^{\bullet}C(CH_3)(COOCH_3)CH_2{\sim}\ (R_{end}^{\bullet}).$$

Кроме того, в порошкообразных образцах ПММА радикалы $P_1^{\bullet}$ способны отщеплять $COOCH_3$-группы не только фотохимическим путем, но и за счет термической активации (при температуре ~20°C) [34].

Фотолиз стеклообразных пленок ПММА светом $\lambda = 254$ нм при температуре ~20°C сопровождается накоплением радикалов $R^{\bullet}_{end}$, устойчивых в отсутствие кислорода. Скорость их накопления, как уже отмечалось, примерно в 5 раз меньше суммарной скорости разрывов макромолекул [11]. Это свидетельствует о наличии обеих реакций (II) и (III).

Изучение фотолиза ПММА в жидких растворах с помощью метода спиновых ловушек показало, что, в отличие от блочного полимера, разрывы главных макромолекулярных цепей в растворе протекают главным образом с образованием $R^{\bullet}_4$, тогда как вклад реакции (III) скорее всего пренебрежимо низок [26, 35, 36].

Следует отметить, что квантовый выход разрывов макромолекул в жидких растворах ПММА ($\lambda = 254$ нм) значительно выше, чем в пленках. Это было установлено в [37] с использованием оптически чистых растворителей: диоксана и метиленхлорида, у которых поглощение радиации на $\lambda = 254$ нм незначительно (концентрация ПММА в растворах составляла 5 г/л). Значения квантовых выходов в отсутствие кислорода равны в диоксане $\gamma_n = 0.145$–0.188, в метиленхлориде $\gamma_n = 0.133$–0.149.

Еще одно важное отличие фотолиза жидких растворов ПММА связано с незначительным изменением спектров поглощения [37], тогда как фотолиз пленок приводит к значительному увеличению интенсивности полосы поглощения групп $P^{=}$ с $\lambda_{max} = 195$ нм. Поскольку спектрально чистые простые эфиры не имеют собственного поглощения в области спектра с $\lambda > 200$ нм [19], можно заключить, что в жидких растворах главным результатом фотолиза ПММА является разрыв макромолекул, а образование групп $P^{=}$ не осуществляется. Этот факт свидетельствует, что группы $P^{=}$ – продукты вторичных превращений макрорадикалов, и поэтому следует исключить из рассмотрения механизм отщепления молекул $HCOOCH_3$ в первичных фотохимических актах.

В соответствии со сказанным, механизм фотолиза ПММА в жидких растворах можно представить в виде схемы

$$PH + h\nu \longrightarrow \sim C(CH_3)(OCO^*CH_3)CH_2\sim \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \sim C(CH_3)(C^{\bullet}O)CH_2\sim + CH_3O^{\bullet},$$

$$CH_3O^{\bullet}(HOCH_2^{\bullet}) + SH \longrightarrow CH_3OH + S^{\bullet},$$

$$\sim C(CH_3)(C^{\bullet}O)CH_2\sim \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \sim C(CH_3)(CHO)CH^{\bullet}\sim \text{(изомеризация)} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R^{\bullet}_4 \text{ (разрыв полимерной цепи)},$$

$$\sim C(CH_3)(C^{\bullet}O)CH_2\sim + SH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \sim C(CH_3)(CHO)CH_2\sim + S^{\bullet},$$

$$R^{\bullet}_4 + SH \longrightarrow R_4H + S^{\bullet}, \quad 2S^{\bullet} \longrightarrow \text{продукты},$$

где SH и $S^{\bullet}$ – молекулы и радикалы растворителя, ОСО* – возбужденное состояние.

Строение ненасыщенных групп в макромолекулах фотолизованного ПММА

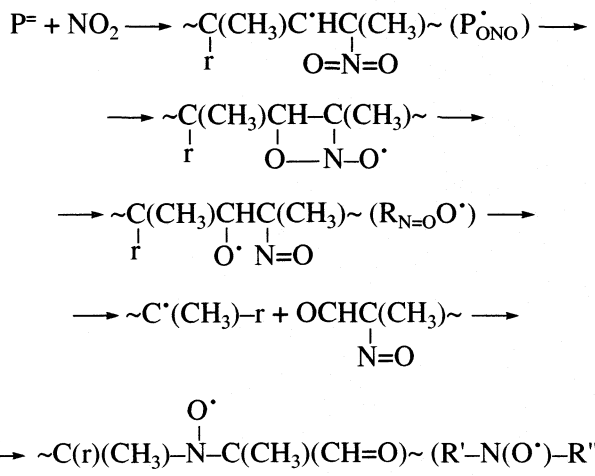
Из рассмотренного выше материала следует, что образование ненасыщенных групп при фотолизе блочных образцов ПММА ($t \sim 20$°C) вызвано реакциями макромолекул со свободными радикалами распавшихся эфирных групп. Известно, что метиленовые группы обладают более высокой реакционной способностью к свободным радикалам, чем метильные группы, поэтому можно ожидать превалирующего образования групп $P^{=}$ по реакции (I).

Появление ненасыщенных групп другого строения, а именно $\sim C(=CH_2)CH_2\sim$ ($P^{=}_1$), представляется менее вероятным. Соответствующий процесс требует образования бокового радикала $R^{\bullet}_2$, который затем должен претерпеть фотохимический акт с отщеплением радикала $r^{\bullet}$. Однако, как было отмечено, радикалы $R^{\bullet}_2$ практически не поглощают УФ-света в данной области спектра и быстро обмениваются на радикалы $P^{\bullet}_1$, что снижает вероятность их фотолиза с элиминированием радикалов $r^{\bullet}$.

В пользу структуры $P^{=}$ свидетельствуют, например, данные [11], где отмечено, что оптическая плотность ИК-полосы, принадлежащая α-метильным группам (1388 $см^{-1}$) снижается в ходе фотолиза очень медленно, в противоположность высокой скорости снижения оптических плотностей групп CH_2 (1465 и 2948 $см^{-1}$).

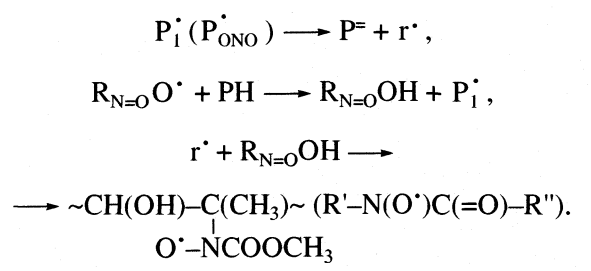
Прямое доказательство структуры $P^{=}$ получено с помощью метода ЭПР в [34] при изучении реакции С=С-связей (накопленных путем фотолиза порошкообразных образцов ПММА до концентрации 0.3–0.4 моль/кг) с двуокисью азота. В результате этой реакции образуются два сорта нитроксильных радикалов: диалкилнитроксилы R'–N($O^{\bullet}$)–R", где R' и R" – алкильные группы с третичными атомами С, и ацилалкилнитроксилы R'–N($O^{\bullet}$)C(=O)–R".

Исходя из кинетических закономерностей и строения нитроксилов авторы [34] заключили, что диалкилнитроксилы синтезируются в "клетках", не требуя диффузии макрорадикалов и промежуточных макромолекулярных нитросоединений (иначе говоря, внутри нанопор). Схема соответствующих реакций имеет вид

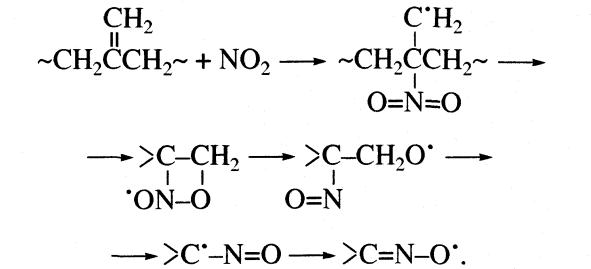


Авторы [34], полагают, что для протекания такой "внутриклеточной" реакции достаточны мелкомасштабные колебательно-вращательные движения реагирующих звеньев макромолекул (или, говоря другими словами, движения звеньев внутри флуктуационно пульсирующих нанопор).

Образование ацилалкилнитроксильных радикалов свидетельствует о том, что в порошкообразных образцах протекают термические акты отщепления радикалов $^{\cdot}COOCH_3$ ($r^{\cdot}$). Соответствующие реакции могут быть описаны схемой



Из результатов [34] следует, что если в образцах и присутствуют структуры $P_1^{=}$, то в крайне малых количествах. Действительно, группы $P_1^{=}$ должны реагировать с NO_2 образуя иминоксилы $>C=N-O^{\cdot}$



Иминоксилы отличаются от нитроксилов характерным спектром ЭПР, однако они не были обнаружены [34].

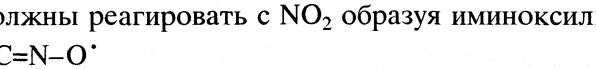
Строение свободных радикалов, стабилизирующихся при фотолизе образцов ПММА в атмосфере окиси азота

Окись азота NO является эффективным акцептором свободных радикалов [19] и снижает скорость фотолиза ПММА [16]. Обладая неспаренными электронами, молекулы NO присоединяют свободные радикалы с образованием нитрозосоединений, которые тоже являются ловушками свободных радикалов. Это свойство было использовано в [38] при изучении особенностей фотолиза ПММА методом ЭПР. Исследование проводили на порошкообразных образцах, полученных путем осаждения полимера этанолом из раствора в метиленхлориде.

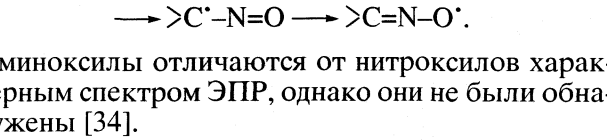
Установлено [38], что фотолиз порошкообразных образцов при 25°C нефильтрованным УФ-светом ртутной лампы среднего давления ДРШ-1000 в отсутствие кислорода и NO приводит к образованию концевых радикалов $R_{end}^{\cdot}$, имеющих характерный девятилинейный спектр ЭПР. Под действием газообразной NO на образцы с накопленными радикалами $R_{end}^{\cdot}$ последние быстро погибают.

Если такие же образцы облучать нефильтрованным светом в атмосфере NO, то в спектрах ЭПР наблюдается сигнал, принадлежащий ацилалкилнитроксильными радикалами, тогда как сигналы от других радикалов отсутствуют. Однако, если образцы облучать через светофильтр, обрезающий часть коротковолновой радиации и пропускающий УФ-свет с $\lambda > 260$ нм, то в спектре ЭПР появляется дополнительный сигнал, принадлежащий иминоксильным радикалам.

Появление сигнала ЭПР от ацилалкилнитроксильных радикалов свидетельствует о том, что в условиях фотолиза ПММА генерируются свободные метоксикарбонильные радикалы, которые взаимодействуют с растворенной в полимере окисью азота, не успевая распадаться и образуя нитрозосоединение



Низкомолекулярное нитрозосоединение мигрирует в порошкообразном образце по системе нанопор и взаимодействует с макрорадикалами, образующимися в ходе фотолиза. Такими макрорадикалами являются радикалы типа $P_2^{\cdot}$, образующиеся в результате взаимодействия групп $P^{=}$ с мигрирующими радикалами $^{\cdot}COOCH_3$ ($r^{\cdot}$)



$$\longrightarrow >CHC(CH_3)CH_2\sim \equiv R'-N(O^{\cdot})C(=O)-R''.$$
$$\quad O^{\cdot}-NCOOCH_3$$

Синтез иминоксильных радикалов объясняется следующим образом. Ранее отмечалось, что максимум полосы поглощения УФ-света радикалами $P_1^{\cdot}$ находится при $\lambda_{max} = 254$ нм [26]. Поэтому применение светофильтра, удаляющего свет с $\lambda < 260$ нм, снижает скорость фотораспада радикалов $P_1^{\cdot}$, увеличивая их время жизни и вероятность взаимодействия с окисью азота

$$P_1^{\cdot} + NO \longrightarrow \sim CH(N=O)\sim \longrightarrow >C=NOH.$$

Образующийся при этом оксим затем реагирует с легкими радикалами, превращаясь в иминоксильный радикал

$$>C=NOH + r^{\cdot} \longrightarrow >C=NO^{\cdot} + HCOOCH_3.$$

Таким образом, данные [38] о влиянии спектрального состава УФ-радиации на процесс стабилизации радикалов в присутствии NO доказывают наличие промежуточных фотохимических реакций макрорадикалов $P_1^{\cdot}$ (I).

Согласно изложенным результатам, принадлежащие порошкообразным образцам ПММА группы $P^{=}$ обладают достаточно высокой активностью в реакциях со свободными радикалами $^{\cdot}COOCH_3$ и даже с малоактивными радикалами NO_2. Наоборот, образующиеся в ходе фотолиза оптически прозрачных пленок группы $P^{=}$ отличаются очень низкой активностью к свободным радикалам и, как отмечалось, достигают высокой стационарной концентрации $[P^{=}]_{\infty} = 1.4$ моль/л. Это можно объяснить структурно-механическими отличиями порошков и прозрачных пленок.

Действительно, порошкообразные образцы являются *дилатантными*, т.е. составляющие их *g*-мицеллы находятся в состоянии объемного растяжения, зафиксированного жестким *pc*-каркасом. Стабилизирующиеся в таких *g*-мицеллах в результате фотолиза группы $P^{=}$ получают относительно высокую стерическую доступность к свободным радикалам и способны легко изменять конформацию своего атомного скелета в реакции. Наоборот, в оптически прозрачных пленках группы $P^{=}$ образуются на поверхностях тесных нанопор, размеры которых (и флуктуационная динамика) обусловлены тесной упаковкой полимерных цепей внутри *g*-мицелл. В этом случае относительно высокая плотность материала в *g*-мицеллах фиксируется прочным супрамолекулярным *pc*-каркасом стеклообразного полимера, и инжектируемые в ходе фотохимического разрушения $COOCH_3$-групп "дырки", как отмечалось, не совмещаются с плотной молекулярно-цепной губкой, но выделяются из *g*-мицелл и образуют межмицеллярные пустоты крупных размеров.

Наблюдаемая для оптически прозрачных пленок кинетика накопления групп $P^{=}$ позволяет заключить, что стерические условия для их реакции с легкими радикалами остаются невыгодными вплоть до глубины превращения 80%. Стерические препятствия возникают в мелких тесных нанопорах, во-первых, вследствие отталкивания легких частиц от стенок нанопор под влиянием близкодействующих поверхностных сил [4], во-вторых, присоединение свободного радикала к C=C-связи происходит с изменением конфигурации атомного скелета в звене макромолекулы. Последнее требует достаточно интенсивных объемных пульсаций нанопоры и является редким событием в *g*-мицеллах прозрачных стеклообразных пленок. Этот факт должен быть учтен при составлении схемы реакций, относящихся к главному направлению фотолиза стеклообразных пленок ПММА.

Фотохимическое разрушение боковых эфирных групп (с параллельным образованием C=C-связей на макромолекулах) и кинетическая чувствительность фотопроцесса к физической структуре исходных пленок характерны не только для ПММА. Качественно сходные картины изменения УФ- и ИК-спектров установлены также для пленок поли-*н*-бутилметакрилата, поли-*трет*-бутилметакрилата, поли-*изо*-пропилметакрилата [24] и сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой (5% групп COOH) [39].

В [39] установлено, что пленки указанного сополимера, приготовленные из растворов в термодинамически хорошем и плохом растворителях существенно различаются размерами глобул, наблюдаемых на электронно-микроскопических снимках. Это структурно-физическое различие приводит не только к неодинаковым физико-механическим свойствам, но также и к неодинаковой скорости фотохимического разрушения эфирных групп. Пленки с мелкими плотными глобулами имеют, соответственно, и меньшую скорость фотохимической реакции. Это свойство представляется вполне естественным с точки зрения наногетерогенного механизма процесса, поскольку более плотные образцы с мелкими глобулами–микрореакторами должны отличаться пониженным числом супернанопор и, как следствие этого, низкой вероятностью осуществления первичных актов фотодиссоциации эфирных групп.

Механизм фотолиза стеклообразных пленок ПММА

До сих пор в работах, посвященных прямому фотолизу ПММА, не учитывалась возможность протекания цепных фотохимических реакций ма-

крорадикалов еще и потому, что эффективный квантовый выход разрушения групп $COOCH_3$ не превышает 1. Между тем, это не может служить доказательством нецепного механизма фотохимической реакции.

Действительно, гетеронанофазный процесс осуществляется в неоднородных по структуре нанофазах [1–3], причем первичные фотохимические акты диссоциации на радикалы протекают наиболее активно в зонах супернанопор [3]. Частота актов диссоциации химических связей и зарождения свободных радикалов в тесных нанопорах v-зон должна быть крайне низкой и эквивалентно низкой будет скорость гибели свободных валентностей. В такой ситуации в v-зонах могут реализоваться длинные кинетические цепи даже при том, что эффективный квантовый выход продуктов цепной реакции не достигнет 1.

Переходя к описанию кинетической схемы фотолиза, включающей превращения в *s*- и v-зонах, мы будем полностью пренебрегать возможностью трансляции свободных радикалов из *s*-зон в v-зоны, предполагая наличие практически непреодолимых структурных препятствий для миграции легких радикалов в этом направлении. (Подобная ситуация характерна, например, для стеклообразных пленок СТА с абсорбированным нафталином, [3]). И, наоборот, будем предполагать, что миграция легких радикалов в обратном направлении (из v-зон и *s*-зоны) осуществляется с определенной, хотя и весьма низкой, скоростью, и что именно такая миграция обеспечивает линейный обрыв кинетических v-цепей.

Схема реакционных цепей в s-зонах

Сначала рассмотрим превращения, протекающие в зонах супернанопор. В связи с этим отметим, что средняя толщина этих зон в пленках ПММА вероятно в ≈10 раз меньше толщины самих пленок. Учитывая локальный характер развития процесса в *s*-зонах *g*-мицелл можно думать, что найденные экспериментально значения квантовых выходов разрывов главных макромолекулярных цепей (например, $\gamma_n = 4.8 \times 10^{-3}$ [11]) являются заниженными, так как реально обеспечивающий разрывы УФ-свет поглощается не по всей толщине пленки, а только в *s*-зонах. Это же замечание относится и к квантовым выходам накопления концевых макрорадикалов $R^{\bullet}_{end}$.

Принимая во внимание кинетические закономерности разрывов макромолекул и накопления стабилизированных радикалов $R^{\bullet}_{end}$ при том, что скорость накопления последних в 5 раз меньше суммарной скорости разрывов макромолекул [11], можно сделать следующие выводы:

1. Суммарный фотохимический процесс разрывов макромолекул включает в себя два параллельных направления, из которых только один приводит к радикалам $R^{\bullet}_{end}$.

2. Радикалы $R^{\bullet}_{end}$ накапливаются с постоянной скоростью в течение длительного времени с самого начала фотолиза. Это свидетельствует о быстром достижении стационарной концентрации у всех радикалов, являющихся предшественниками $R^{\bullet}_{end}$.

3. Акты образования радикалов $R^{\bullet}_{end}$ фиксируют собой факты обрыва кинетических цепей и одновременно факты разрывов макромолекул с участием промежуточных макрорадикалов $P^{\bullet}_2$ (III). Последние обеспечивают лишь некоторую долю в суммарном процессе разрывов макромолекул.

4. Параллельные акты разрывов макромолекулярных цепей, независимые от радикалов $P^{\bullet}_2$ (и не приводящие к радикалам $R^{\bullet}_{end}$), должны осуществляться за счет распада макрорадикалов $P^{\bullet}_1$ (II).

Сказанное выше можно адекватно передать в виде кинетического механизма *s*-реакций. В соответствии с этим механизмом в *s*-зонах протекают первичные акты

$$i)\ PH_s + h\nu \longrightarrow \sim CH_2\overset{*O=\overset{|}{C}OCH_3}{\overset{|}{C}}(CH_3)_s\sim\ (PH_s^*) \xrightarrow{k'_{i,s}}$$

$$\longrightarrow \sim CH_2\overset{*O=\overset{|}{C}^{\bullet}}{\overset{|}{C}}(CH_3)_s\sim\ (P_2C^{\bullet}O_s) + CH_3O^{\bullet}_s,$$

$$P_2C^{\bullet}O_s + PH_s \longrightarrow P_2CH{=}O + P^{\bullet}_{1,s},$$

$$CH_3O^{\bullet}_s + PH_s \longrightarrow CH_3OH + P^{\bullet}_{1,s},$$

$$ii)\ PH_s^* \xrightarrow{k''_{i,s}} \sim CH^{\bullet}\overset{HOC^{\bullet}OCH_3}{\overset{|}{C}}(CH_3)_s\sim \xrightarrow{(h\nu)}$$

$$\longrightarrow \sim CH^{\bullet}\overset{*O=\overset{|}{C}OCH_3}{\overset{|}{C}}(CH_3)_s\sim\ (P^{\bullet}_{1,s}) + H^{\bullet}_s,$$

$$H^{\bullet}_s + PH_s \longrightarrow H_2 + P^{\bullet}_{1,s},$$

$$iii)\ PH_s^* \xrightarrow{k'''_{i,s}} \sim CH^{\bullet}\overset{HOC^{\bullet}OCH_3}{\overset{|}{C}}(CH_3)_s\sim \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \sim CH^{\bullet}\overset{HOC=O}{\overset{|}{C}}(CH_3)_s\sim + CH^{\bullet}_{3,s},$$

$$CH^{\bullet}_{3,s} + PH_s \longrightarrow CH_4 + P^{\bullet}_{1,s}.$$

Эти реакции приводят к образованию серединных радикалов, и их можно схематически представить в общем виде

$$PH_s + h\nu \xrightarrow{k_{i,s}} 2P^{\bullet}_{1,s}.$$

Последующие превращения приводят к разрывам макромолекул

$$P^{\bullet}_{1,s} \xrightarrow{k_{1,s}} \sim CH{=}C(CH_3)(COOCH_3) +$$

$$+ {}^{\bullet}CH_2C(CH_3)(COOCH_3)_s\sim (R^{\bullet}_{4,s}),$$

продолжению кинетических цепей

$$R^{\bullet}_{4,s} + PH_s \xrightarrow{k_{2,s}} R_4H + P^{\bullet}_{1,s},$$

и обрыву кинетических цепей, который происходит за счет образования макрорадикалов $R^{\bullet}_{1,s}$ и дальнейших превращений

$$R^{\bullet}_{4,s} + PH_s \xrightarrow{k_{t,s}} R_4H + \sim C(CH_3)(COOCH_2^{\bullet})_s\sim (R^{\bullet}_{1,s}),$$

$$R^{\bullet}_{1,s}(+h\nu) \longrightarrow P_2C^{\bullet}O_s + CH_2O,$$

$$P_2C^{\bullet}O_s \longrightarrow P^{\bullet}_{2,s} + CO,$$

$$P^{\bullet}_{2,s} \longrightarrow R^{\bullet}_{end} + \sim CH(CH_3){=}CH_2.$$

Данный механизм фиксирует предположение, что в *s*-зонах радикалы $P^{\bullet}_{1,s}$ вступают преимущественно в термические акты разрыва полимерных цепей, и позволяет составить систему алгебраических уравнений, используя условие стационарности для свободных радикалов

$$d[P^{\bullet}_{1,s}]/dt = 2k_{i,s}c - k_{1,s}[P^{\bullet}_{1,s}] + k_{2,s}[R^{\bullet}_{4,s}]c = 0,$$

$$d[R^{\bullet}_{4,s}]/dt = k_{1,s}[P^{\bullet}_{1,s}] - k_{2,s}[R^{\bullet}_{4,s}] - k_{t,s}[R^{\bullet}_{4,s}]c = 0,$$

где c – концентрация мономерных звеньев полимера, эквивалентная концентрации групп $COOCH_3$. Решая эту систему, можно найти уравнение баланса скоростей зарождения и гибели свободных радикалов $2k_{i,s}c = k_{t,s}[R^{\bullet}_{4,s}]c$, квазистационарную концентрацию $[R^{\bullet}_{4,s}] = 2k_{i,s}/k_{t,s}$, и затем выразить скорости разрывов макромолекул и накопления концевых радикалов $R^{\bullet}_{end}$:

$$dn_s/dt = k_{1,s}[P^{\bullet}_{1,s}] + k_{t,s}[R^{\bullet}_{4,s}]c =$$

$$= [k_{1,s}(k_{2,s} + k_{t,s})/k_{t,s} + 1]2k_{i,s}c, \qquad (3)$$

$$d[R^{\bullet}_{end}]/dt = k_{t,s}[R^{\bullet}_{4,s}]c = 2k_{i,s}c,$$

здесь, в соответствии с экспериментом, имеем $dn/dt > d[R^{\bullet}_{end}]/dt$.

Входящая в (3) константа скорости фотохимической реакции диссоциации равна в случае достаточно тонких пленок $k_{i,s} = 2.3I_0\gamma_{i,s}\varepsilon_{COOCH_3}$. Уравнение (3) характеризует локальный процесс разрывов макромолекул в *s*-зонах, материальная доля которых в образцах равна α_s. Экспериментально определяемая скорость разрывов, рассчитываемая на образец, равна $dn/dt = \alpha_s dn_s/dt$.

Схема реакционных цепей в ν-зонах

Реакции в ν-зонах должны начинаться с первичных актов фотохимической диссоциации групп $COOCH_3$ непосредственно в ν-зонах, отличающихся от *s*-зон значительно меньшими размерами нанопор и, следовательно, крайне низким квантовым выходом ($\gamma_{i,\nu} \ll \gamma_{i,s}$)

$$PH_\nu + h\nu \xrightarrow{k_{i,\nu}} 2P^{\bullet}_1,$$

$$P^{\bullet}_1 + h\nu_1 \xrightarrow{k_1} P^{=} + r^{\bullet},$$

$$r^{\bullet} + PH_\nu \xrightarrow{k_2} rH + P^{\bullet}_1$$

(отрыв атома водорода от метиленовой группы макромолекулы)

$$r^{\bullet} + PH \xrightarrow{k_2'} r^{\bullet}_1 + CO, CO_2$$

(распад свободного метоксикарбонила внутри нанопоры протекает при его соударении с эфирной группой и приводит к образованию ${}^{\bullet}OCH_3$- или ${}^{\bullet}CH_3$-радикалов, которые здесь обозначены символом $r^{\bullet}_1$),

$$r^{\bullet}_1 + PH \longrightarrow r_1H + P^{\bullet}_1,$$

$$P^{\bullet}_1 + CO \longrightarrow P_1C^{\bullet}O,$$

$$P_1C^{\bullet}O + PH \longrightarrow P_1CH{=}O + P^{\bullet}_1$$

(последние две реакции объясняют снижение выхода CO относительно выхода CH_3OH и образование альдегидных групп, имеющих слабую полосу поглощения УФ-света при 280 нм),

$$r^{\bullet} \xrightarrow{k_t} r^{\bullet}_s \text{ (обрыв кинетических цепей).}$$

Мы предполагаем, что обрыв кинетических ν-цепей осуществляется путем ухода ${}^{\bullet}COOCH_3$-радикалов из ν-зон в *s*-зоны *g*-мицелл, и что отличающиеся малыми размерами агрессивные радикалы ${}^{\bullet}OCH_3$ и ${}^{\bullet}CH_3$ реагируют с CH_2-группами макромолекул настолько быстро, что можно пренебречь их потерей за счет ухода из ν-зон в *s*-зоны.

Группы $P^{=}$, образующиеся в актах продолжения кинетических ν-цепей, не обладают какой-либо активностью в реакциях со свободными радикалами в том случае, если они находятся в тесных нанопорах. Для осуществления такой реакции необходимо,

чтобы нанопора с группой $P^{=}$ получила достаточно энергичный термофлуктуационный импульс, обеспечивающий серию пульсаций в состоянии увеличенного объема.

Соответствующие структурно-механические акты модуляции реакционной способности запишем в виде обратимой реакции

$$P^{=} \xrightarrow{k_f} P_f^{=}, \quad P_f^{=} \xrightarrow{k_{-f}} P^{=},$$

считая, что состояние равновесия при таком обмене структурно-механическими состояниями не нарушается химической реакцией и что выражение

$$K_{e,f} = [P_f^{=}]/[P^{=}] = k_f/k_{-f}$$

определяет константу равновесия между флуктуационно возбужденными и невозбужденными состояниями групп $P^{=}$ (т.е. $[P_f^{=}] = K_{e,f}[P^{=}]$).

Флуктуационно возбужденные группы $P_f^{=}$ отличаются от невозбужденных своей способностью присоединять свободные радикалы. Поскольку легкие радикалы быстро расходуются в конкурентных реакциях с метиленовыми группами макромолекул, предположим, что группы $P_f^{=}$ реагируют преимущественно с макрорадикалами, имеющими свободную валентность на боковых метиленовых группах ($R_2^{\bullet}$). При этом воспроизводство радикалов $R_2^{\bullet}$ в результате фотохимических актов обеспечивает протекание цепной реакции расходования групп $P^{=}$.

Соответствующие превращения можно представить в виде следующего кинетического механизма

$$P_1^{\bullet} + h\nu \xrightarrow{k_3}$$

$$\longrightarrow \sim CH_2C(C^{\bullet}H_2)(COOCH_3)\sim (R_2^{\bullet})$$

(фотоизомеризация),

$$R_2^{\bullet} + PH \xrightarrow{k_4} R_2H + P_1^{\bullet},$$

$$R_2^{\bullet} + P_f^{=} \xrightarrow{k_5} \sim CH(R_2)C^{\bullet}(CH_3)CH_2\sim (P_{2,1}^{\bullet}),$$

$$P_{2,1}^{\bullet} + h\nu \xrightarrow{k_6} \sim CH(C^{\bullet}H_2)CH_2\sim (R_2^{\bullet})$$

(фотоизомеризация, [26]).

Этот механизм ν-реакций позволяет выразить систему алгебраических уравнений исходя из условия стационарности концентраций свободных радикалов

$$d[P_1^{\bullet}]/dt = 2k_{i,\nu}c - k_1[P_1^{\bullet}] + k_2[r^{\bullet}]c + k_2'[r^{\bullet}]c - k_3[P_1^{\bullet}] + k_4[R_2^{\bullet}]c = 0, \quad (4)$$

$$d[r^{\bullet}]/dt = k_1[P_1^{\bullet}] - k_2[r^{\bullet}]c - k_2'[r^{\bullet}]c - k_t[r^{\bullet}] = 0, \quad (5)$$

$$d[R_2^{\bullet}]/dt = k_3[P_1^{\bullet}] - k_4[R_2^{\bullet}]c - k_5[R_2^{\bullet}][P_f^{=}] + k_6[P_{2,1}^{\bullet}] = 0, \quad (6)$$

$$d[P_{2,1}^{\bullet}]/dt = k_5[R_2^{\bullet}][P_f^{=}] - k_6[P_{2,1}^{\bullet}] = 0. \quad (7)$$

Суммируя эти уравнения, получаем условие баланса скоростей инициирования и обрыва реакционных ν-цепей

$$2k_{i,\nu}c = k_t[r^{\bullet}]$$

и выражение для определения концентрации свободных метоксикарбонильных радикалов

$$[r^{\bullet}] = 2k_{i,\nu}c/k_t.$$

Скорость расходования эфирных групп, согласно данной ν-схеме, равна

$$-dc/dt = 2k_{i,\nu}c + k_1[P_1^{\bullet}].$$

Пренебрегая здесь первым слагаемым по условию длинных реакционных цепей и учитывая (5), получаем кинетическое дифференциальное уравнение второго порядка по эфирным группам

$$-dc/dt = k_1[P_1^{\bullet}] = (k_2 + k_2')[r^{\bullet}]c = (k_2 + k_2')2k_{i,\nu}c^2/k_t = ak_{i,\nu}c^2, \quad (8)$$

в котором $a = 2(k_2 + k_2')/k_t$, $k_{i,\nu} = 2.3I_0\gamma_{i,\nu}\varepsilon_{COOCH_3}$ и $\gamma_{i,\nu} \ll \gamma_{i,s}$.

Скорость накопления групп $P^{=}$ в соответствии с вышеизложенным механизмом представляет собой разность между скоростью их образования и скоростью расходования

$$d[P^{=}]/dt = k_1[P_1^{\bullet}] - k_5[R_2^{\bullet}][P_f^{=}] = k_1[P_1^{\bullet}] - k_5[R_2^{\bullet}]K_{e,f}[P^{=}].$$

Фигурирующая здесь величина $[R_2^{\bullet}]$ (концентрация радикалов) определяется из уравнений (6) и (7) $[R_2^{\bullet}] = k_3[P_1^{\bullet}]/k_4c$, поэтому имеем

$$d[P^{=}]/dt = ak_{i,\nu}c^2 - k_5k_3[P_1^{\bullet}]K_{e,f}[P^{=}]/k_4c = ak_{i,\nu}c^2 - abk_{i,\nu}c[P^{=}], \quad (9)$$

где $b = k_3k_5K_{e,f}/k_4$.

Уравнения (8) и (9) характеризуют главный маршрут фотохимических превращений, протекающих в ν-зонах *g*-мицелл стеклообразных пленок ПММА. Они хорошо согласуются с экспериментально установленными кинетическими законами расходования $COOCH_3$-групп и накопления $P^{=}$-групп.

В частности, в соответствии с теорией, начальные скорости обоих макроскопических процессов должны быть одинаковыми при одинаковой прямой пропорциональной зависимости от интенсивности УФ-радиации

$$-(dc/dt)_0 = (d[P^=]/dt)_0 = ak_{i,v}c_0^2.$$

Это согласуется с фактом, установленным в [5]: $\gamma_{COOCH_3} = \gamma_{C=C} = 0.5$.

Кроме того, теория предсказывает, что кинетические законы обоих процессов должны различаться коренным образом. Если эфирные группы расходуются в соответствии с уравнением второго порядка (уравнение (1) представляет собой интегральную форму (8)), то накопление групп $P^=$ должно прекратиться, достигнув предельной концентрации задолго до полного расходования эфирных групп. Нетрудно показать, что если предельная концентрация $P^=$-групп достигается при небольшой дозе распавшихся эфирных групп (т.е. когда можно пренебречь расходованием эфирных групп и принять их концентрацию постоянной), то (9) можно записать в виде

$$d[P^=]/dt = m(p - [P^=]),$$

где $m = abk_{i,v}c$ и $p = c/b$ рассматриваются как константы.

Интегрирование полученного выражения приводит к уравнению экспоненты

$$[P^=] = [P^=]_\infty[1 - \exp(-mt)], \qquad (10)$$

где $[P^=]_\infty = p$.

Уравнение (10) изоморфно установленному экспериментально уравнению (2). Вместе с тем, в силу своего приближенного характера, (10) не может описать изменение концентрации $P^=$-групп при больших глубинах превращения. В случае необходимости описания данного процесса при больших дозах разрушения эфирных групп следует решать систему двух уравнений (8) и (9), например, с помощью того или иного метода численных расчетов.

В жидких растворах химически активные свободные радикалы участвуют в процессе самодиффузии, непрерывно и быстро обмениваясь местоположениями с молекулами жидкости. В результате такого обмена они более или менее быстро взаимодействуют с молекулами среды и друг с другом, погибая за счет рекомбинации или диспропорционирования. В таких условиях время жизни свободных радикалов может определяться главным образом термическими реакциями, которые могут значительно снизить вероятность реакций радикалов, индуцируемых за счет поглощения фотонов.

В отличие от жидкостей, в губке g-мицелл звенья макромолекул не принимают участия в обмене местоположениями. Их движения ограничены локальными колебаниями. По этой причине находящиеся в нанопорах стеклообразных полимеров макрорадикалы в значительной степени теряют активность в термических реакциях. Прежде, чем погибнуть в актах рекомбинации или диспропорционирования, свободные валентности должны сначала осуществить более или менее продолжительные акты миграции в губке в ходе многократных объемных пульсаций нанопор. Гибель двух свободных валентностей осуществляется только при условии их попадания внутрь одной и той же пульсирующей нанопоры, что требует особенно активных пульсаций и реструктуризации губки в зоне встречи свободных валентностей [2]. Низкая частота подобных структурно-механических актов может значительно повысить вероятность фотохимических реакций макрорадикалов даже при их весьма низких концентрациях [26, 40, 41].

Рассмотренная наногетерогенная модель фотолиза ПММА позволяет объяснить причину значительного несоответствия квантовых выходов разрывов главных молекулярных цепей, опубликованных в разных работах. Это может быть следствием неодинаковых условий формирования каркасно-мицеллярной структуры, обеспечивающих неодинаковые материальные доли s-зон (α_s, уравнение (3)) в испытуемых образцах. Говоря другими словами, указанная особенность может отражать структурную невоспроизводимость образцов.

Структурная невоспроизводимость может рассматриваться как естественное явление в полимерах, сопутствующее применению растворителей с неодинаковым термодинамическим качеством, а также связанное с неодинаковыми скоростями испарения растворителей, неодинаковой температурой и скоростью застудневания (стеклования) образцов. В этой связи следует отметить, что скорость фотолиза сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой сильно зависит от растворителя, применявшегося для приготовления пленок [39]. Между тем, обычные способы определения квантовых выходов фотохимических реакций базируются на идее о гомогенности некристаллических пленок и не учитывают специфической гетерогенности наноструктурного масштаба и ее чувствительности к условиям формирования образцов.

Неодинаковые условия формирования образцов ПММА могут влиять также на величину остаточных внутренних напряжений в g-мицеллах, от которых зависят размеры и частоты пульсаций нанопор в v-зонах мицелл. В свою очередь, неодинаковые размеры и флуктуационная динамика v-нанопор в разных образцах ПММА может изменить соотношение констант скоростей k_2 и k_2' и,

соответственно, выходы метилформиата относительно метанола, метана, CO и CO_2, как это и наблюдается в работах разных исследователей.

Согласно [5], начальная скорость фотохимического накопления групп $P^=$ в пленках ПММА не зависит от наличия в них воздуха и добавок стерически затрудненных фенолов (4-метил-2,6-ди*трет*-бутилфенола и метилен-2,2'-*бис*-(4-метил-6-*трет*-бутилфенола)), введенных в концентрации 0.5%. Эти факты, несогласующиеся с замедлением процесса в присутствии окиси азота, можно объяснить следующим образом. Дело в том, что образующиеся при фотолизе ПММА легкие радикалы при наличии в пленках воздуха окисляются с образованием свободных пероксильных радикалов. Последние участвуют в продолжении кинетических цепей, реагируя с макромолекулами

$$r^{\cdot} + O_2 \longrightarrow rOO^{\cdot},$$

$$rOO^{\cdot} + PH \longrightarrow CH_3OC(O)OOH\ (rOOH) + P_1^{\cdot},$$

$$(CH_3O^{\cdot} \longleftrightarrow HOC^{\cdot}H_2) + O_2 \longrightarrow HOCH_2OO^{\cdot} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HOC^{\cdot}HOOH \longrightarrow HOCH{=}O + {}^{\cdot}OH,$$

$${}^{\cdot}CH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3OO^{\cdot} \longrightarrow {}^{\cdot}CH_2OOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2{=}O + {}^{\cdot}OH,$$

$$PH + {}^{\cdot}OH \longrightarrow H_2O + P_1^{\cdot}.$$

При этом кинетические цепи обрываются за счет миграции наиболее крупных радикалов $rOO^{\cdot}$ из числа подвижных, а весьма реакционноспособные гидроксилы быстро реагируют с макромолекулами. Таким образом, на начальном этапе фотоокисления ПММА механизм участия легких радикалов в процессе продолжения кинетических цепей не изменяется, и наличие кислорода в пленках не отражается на начальной скорости фоторазрушения эфирных групп. На более глубоких стадиях фотолиза в присутствии воздуха концентрация групп $P^=$ уже не достигает предельного значения 1.4 моль/л и снижается после точки максимума [5], что свидетельствует о переходе процесса в режим автоускоренного окисления ненасыщенных C=C-связей. Этот факт свидетельствует о появлении дополнительного источника свободных радикалов, в роли которого может выступать накапливающийся гидропероксид $CH_3OC(O)OOH$.

Что касается фотолиза пленок с примесями стерически затрудненных фенолов, то, как известно, фенолы способны реагировать с легкими радикалами, приводя к образованию свободных феноксилов и σ-комплексов [1]. И те, и другие обладают высокими коэффициентами экстинкции в области спектра с $\lambda < 400$ нм и, поглощая УФ-фотоны, получают возможность отрывать атомы водорода от макромолекул [26] с образованием радикалов $P_1^{\cdot}$. Ароматические соединения практически не способны инициировать процесс зарождения свободных радикалов в ν-зонах [3], поэтому скорость образования феноксилов и радикальных σ-комплексов в условиях опытов [5] определялась только скоростью первичных актов фотодиссоциации эфирных групп и была крайне низкой. Не принимая участия в актах инициирования и обрыва, фенолы и поглощающие УФ-свет свободные феноксильные радикалы превращались в передатчиков кинетических цепей фоторазрушения эфирных групп.

Сказанное выше позволяет предположить, что введение в ПММА соединений – абсорберов УФ-радиации одновременно с фенолами способно понизить частоту актов фотовозбуждения феноксилов. В таком случае теоретически возможно появление специфического эффекта синергизма, выражающегося в виде периода индукции фотоцепного процесса разрушения эфирных групп. Идея о возможности синергизма при использовании стабилизирующих смесей антиоксидантов и УФ-абсорберов была ранее сформулирована при теоретическом анализе процесса фотохимического окисления полимеров [42].

В недавно опубликованной обзорной статье [43], касающейся темы фотолиза полиакрилатов, сохранены традиционные, давно сложившиеся представления о механизме разрушения ПММА при полном отсутствии какой-либо информации о кинетических особенностях главного направления фотолиза ПММА. Между тем, описанные нами весьма специфические кинетические законы сопряженных процессов расходования эфирных групп и накопления $P^=$-групп имеют фундаментальное значение не только в плане практического использования ПММА, но и для опробирования новой кинетической модели цепных реакций. Новая (наногетерогенная) модель показала высокую научную эффективность для описания не только термических цепных реакций [1, 2], но и сложных фотохимических процессов, дав тем самым дополнительное подтверждение реальной ценности использованной нами супрамолекулярной каркасно-мицеллярной модели некристаллической фазы полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е.* // Успехи химии. 1977. Т. 66. № 1. С. 3.
2. *Михеев Ю.А., Заиков Г.Е.* // Там же. 2000. Т. 69. № 3. С. 249.
3. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 758.
4. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Ершов Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1822.

5. *Поправко Т.С.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: Инст. хим. физики АН СССР, 1985. 240 с.
6. *Shultz A.R.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 6. P. 967.
7. *Charlsby A., Thomas D.K.* // Proc. Roy. Soc. 1962. A269. № 1336. P. 104.
8. *Fox R.B., Isaaks L.A., Stokes S.* // J. Polym. Sci. A-1. 1963. V. 1. № 3. P. 1079.
9. *Gardner D.G.* // J. Polym. Sci. 1960. V. 42. № 139. P. 119.
10. *Gardner D.G., Epstein L.M.* // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. № 5. P. 1653.
11. *Shlyapintokh V.Ya., Goldenberg V.I.* // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. № 8. P. 679.
12. *Warnock M., Gardner D.G.* // J. Appl. Polym. Sci. 1968. V. 12. № 10. P. 2325.
13. *Torikai A., Ohno M., Fueki K.* // Ibid. 1990. V. 41. № 5–6. P. 1023.
14. *Mitsuoka T., Torikai A., Fueki K.* // Ibid. 1993. V. 47. № 10. P. 1027.
15. *Ясина Л.Л., Пудов В.С.* // Высокомолекуляр. соед. А. 1973. Т. 15. № 6. С. 1291.
16. *Фролова М.И., Невский Л.В., Рябов А.В.* // Высокомолекуляр. соед. 1961. Т. 3. № 6. С. 877.
17. *Todd A.* // J. Polym. Sci. 1960. V. 42. № 139. P. 223.
18. *Михеев Ю.А., Поправко Т.С., Ясина Л.Л., Топтыгин Д.Я.* // Высокомолекуляр. соед. А. 1973. Т. 15. № 11. С. 2470.
19. *Калверт Дж., Питтс Дж.* Фотохимия. М.: Мир, 1968.
20. *Gupta A., Liang R., Tsay F.D., Moacanin J.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. P. 1696.
21. *Allison J.T.* // J. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 4. № 5. P. 1209.
22. *Михеев Ю.А., Поправко Т.С., Топтыгин Д.Я.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 1. С. 148.
23. *Поправко Т.С., Михеев Ю.А., Топтыгин Д.Я.* // Там же. 1977. Т. 232. № 4. С. 856.
24. *Shirai M., Yamamoto T., Tsunooka M.* // Polym. Degrad. Stab. 1999. V. 63. № 3. P. 481.
25. *Heller W., Klevens H.B., Oppenheimer H.* // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. № 9. P. 566.
26. *Мельников М.Я., Смирнов В.А.* Фотохимия органических радикалов. М.: Изд-во МГУ, 1994.
27. *Парийский Г.Б., Давыдов Е.Я., Зайцева Н.И., Топтыгин Д.Я.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 2. С. 281.
28. *Парийский Г.Б., Давыдов Е.Я., Топтыгин Д.Я.* // Там же. 1972. № 10. С. 2207.
29. *Парийский Г.Б., Давыдов Е.Я., Топтыгин Д.Я.* // Высокомолекуляр. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1504.
30. *Зайцева Н.И., Похолок Т.В., Парийский Г.Б., Топтыгин Д.Я.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 4. С. 906.
31. *Топтыгин Д.Я.* Дис. ... докт. хим. наук. Казань: Каз. гос. политех. инст., 1977.
32. *Tanaka M., Ioshida H., Ichikawa T.* // Polymer. J. 1990. V. 22. № 9. P. 835.
33. *Зайцева Н.И., Похолок Т.В., Парийский Г.Б., Топтыгин Д.Я.* // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 4. С. 799.
34. *Похолок Т.В., Парийский Г.Б., Брагина Г.О.* // Высокомолекуляр. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2049.
35. *Sohma J., Tabata M.* // Eur. Polym. J. 1980. V. 16. № 7. P. 587.
36. *Tabata M., Sohma J.* // Ibid. 1980. V. 16. № 7. P. 589.
37. *Fox R.B., Price T.R.* // J. Appl. Polym. Sci. 1967. V. 11. № 11. P. 2373.
38. *Гапонова И.С., Парийский Г.Б., Топтыгин Д.Я.* // Высокомолекуляр. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 262.
39. *Каневская Е.А., Шепилов А.М., Зубов П.И.* // Там же. 1970. Т. 12. № 9. С. 1943.
40. *Шляпинтох В.Я.* Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979.
41. *Милинчук В.К., Клиншонт Е.Р., Пшежецкий С.Я.* Макрорадикалы. М.: Химия, 1980.
42. *Гладышев Г.П., Ершов Ю.А., Шустова О.А.* Стабилизация термостойких полимеров. М.: Химия, 1979.
43. *Hrdlovič P.* Polymer News. 2001. V. 26. № 3. P. 86.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 789–795

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ $H^+, Me_1^{n+}, Me_2^{m+} \parallel Cl^- – H_2O$ ($Me_i^{n(m)+}$ = Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) ПРИ 25°C

© 2004 г. Н. А. Чарыков*, М. В. Чарыкова**

**Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)*

***Санкт-Петербургский государственный университет*

Поступила в редакцию 24.01.2002 г.

Проведен расчет диаграмм растворимости четырехкомпонентных водно-солевых систем типа H^+, Me_1^{n+}, $Me_2^{m+} \parallel Cl^- – H_2O$ ($Me_i^{n(m)+}$ = Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) при 25°C с использованием уравнений К. Питцера. Показано, что результаты расчета находятся в убедительном согласии с немногочисленными найденными в литературе экспериментальными данными по растворимости.

В работах [1–5] нами проведен расчет бинарных и тройных параметров уравнений К. Питцера, термодинамических потенциалов твердых фаз и диаграмм растворимости трехкомпонентных водно-солевых систем типа Me^{n+}, $Sr^{2+} \parallel Cl^- – H_2O$; Me^{n+}, $Ba^{2+} \parallel Cl^- – H_2O$ (Me^{n+} = Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}); H^+, $Me^{n+} \parallel Cl^- – H_2O$ (Me^{n+} = Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) в интервале температур 0–40°C. Показано, что результаты расчета находятся в убедительном согласии с имеющимися в литературе экспериментальными данными по растворимости. Цель настоящей работы – термодинамический расчет диаграмм растворимости четырехкомпонентных водно-солевых систем, содержащих соляную кислоту, а также две соли (хлориды натрия, калия, магния, кальция, стронция и бария): H^+, Me_1^{n+}, $Me_2^{m+} \parallel Cl^- – H_2O$ ($Me_i^{n(m)+}$ = Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}). Расчет выполнен для нескольких температур, соответствующих условиям образования природных рассолов.

Однако в связи с тем, что экспериментальных данных по растворимости в изучаемых четырехкомпонентных системах в природном диапазоне температур в литературе очень мало (нами обнаружены фрагментарные данные только для пяти из 15 систем: H^+, Na^+, $Me^{n+} \parallel Cl^- – H_2O$, где Me^{n+} = = K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) и практически все они относятся к стандартной температуре (25°C), в настоящей работе мы для большинства систем приводим результаты расчета только при этой температуре. Исключение составляют лишь крайне редкие случаи, когда в литературе найдены экспериментальные данные по растворимости при других температурах.

Термодинамическую основу модельных расчетов составляют условия фазового и химического равновесия [6], для аппроксимации зависимости избыточных термодинамических функций (коэффициентов активности электролитов и осмотического коэффициента воды) от состава раствора использованы уравнения Питцера [7].

Набор параметров термодинамической модели, приведенных в [1–5], позволяет перейти к количественному описанию фазовых равновесий и фазовых процессов в четырехкомпонентных водно-солевых системах типа H^+, Me_1^{n+}, $Me_2^{m+} \parallel Cl^- – H_2O$ ($Me_i^{n(m)+}$ = Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}), а также в системах с бóльшим числом компонентов. Расчет фазовых равновесий возможен, если в четырех- и более компонентных системах кристаллизуются те же твердые фазы, что и в трехкомпонентных подсистемах, их составляющих. В нашем случае во всех (21) тройных подсистемах 15 четырехкомпонентных систем типа: H^+, Me_1^{n+}, $Me_2^{m+} \parallel Cl^- – H_2O$ ($Me_i^{n(m)+}$ = Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) кристаллизуются только три тройных соединения постоянного состава, а именно: $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ и $HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$, так что из самых общих соображений ожидать образования новых четверных соединений в указанных системах не приходится.

На рис. 1–4 представлена совокупность рассчитанных нами диаграмм растворимости четырехкомпонентных систем, содержащих соляную кислоту и хлориды натрия, калия, магния, кальция, стронция, бария при 25°C и построенных в индексах Йенеке солевых компонентов. Под индексом Йенеке *i*-й соли в четырехкомпонентной системе с

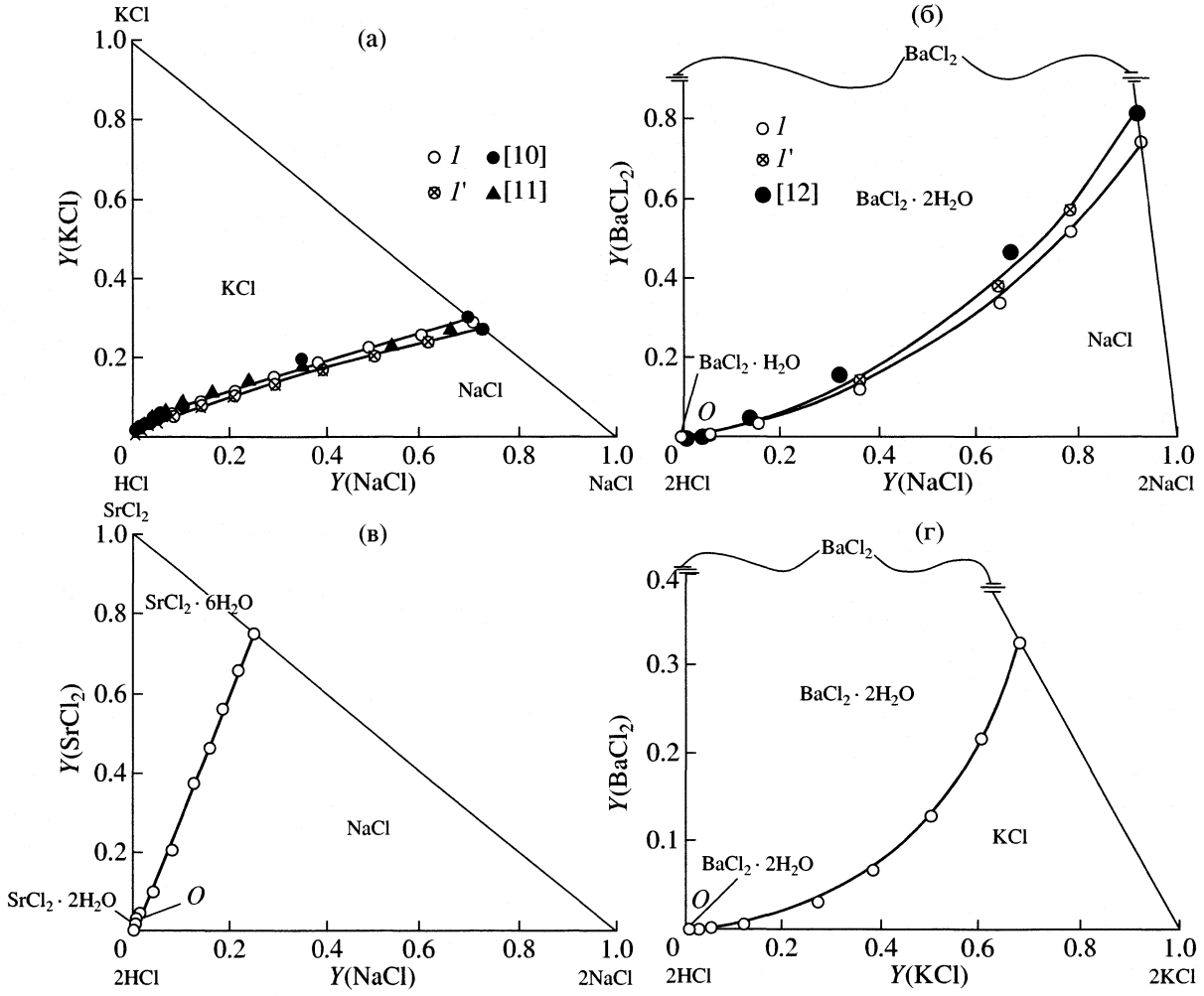


Рис. 1. Диаграммы растворимости систем HCl–NaCl–KCl–H_2O (а), HCl–NaCl–$BaCl_2$–H_2O (б), HCl–NaCl–$SrCl_2$–H_2O (в) и HCl–KCl–$BaCl_2$–H_2O (г); *1*, *1'* и *1''* – наш расчет с использованием уравнений Питцера при 25, 20 и 30°C соответственно; *E* – эвтоники, *P* – перитоники первого рода, *O* – проходные точки.

общим анионом: M^{z_M+}, N^{z_N+}, $Q^{z_Q+} \parallel X^{z_X-}$–$H_2O$ понимается следующее соотношение: $Y(i) = m(i)z(i) / \sum_j m(j)z(j)$ (где i и j – индексы соли и катионов, входящих в соли; $m(i)$ и $z(i)$ – моляльность i-й соли в растворе и заряд катиона, входящего в i-ю соль соответственно. Диаграммы фазовых равновесий четырехкомпонентных систем, не содержащих HCl и включающих хлориды натрия, калия, магния и кальция (т.е. макрокомпоненты природных рассолов хлоридного типа), а также хлориды стронция и бария, рассчитаны нами ранее [1, 3, 4], поэтому в настоящей работе представлены лишь диаграммы систем, содержащих HCl.

На всех рисунках применяется система обозначений нонвариантных точек в соответствии с терминологией, введенной в работах [8, 9]: *E* – эвтоники [8]; *O* – проходные точки, отвечающие равновесию четырехкомпонентного раствора с двумя кристаллогидратами одного солевого состава [9]; *P* – тройные перитоники первого рода [8].

На рис. 1а представлен расчет изотермы растворимости системы HCl–NaCl–KCl–H_2O, а также литературные данные по растворимости при 25°C [10] и 20°C [11]. Видно, что при обеих температурах диаграмма крайне простая, содержит два поля кристаллизации NaCl и KCl, одну моновариантную линию, отвечающую насыщению обеими этими твердыми фазами, и не содержит ни одной нонвариантной точки. Экспериментальные данные [10, 11] в целом убедительно согласуются с расчетом.

На рис. 1б представлен расчет изотермы растворимости системы HCl–NaCl–$BaCl_2$–H_2O при 25 и 30°C, а также литературные данные по растворимости при 30°C [12]. Видно, что при этих температурах диаграмма содержит три поля кристаллизации NaCl, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и $BaCl_2 \cdot H_2O$ (последнее поле прижато к фигуративной точке HCl) и

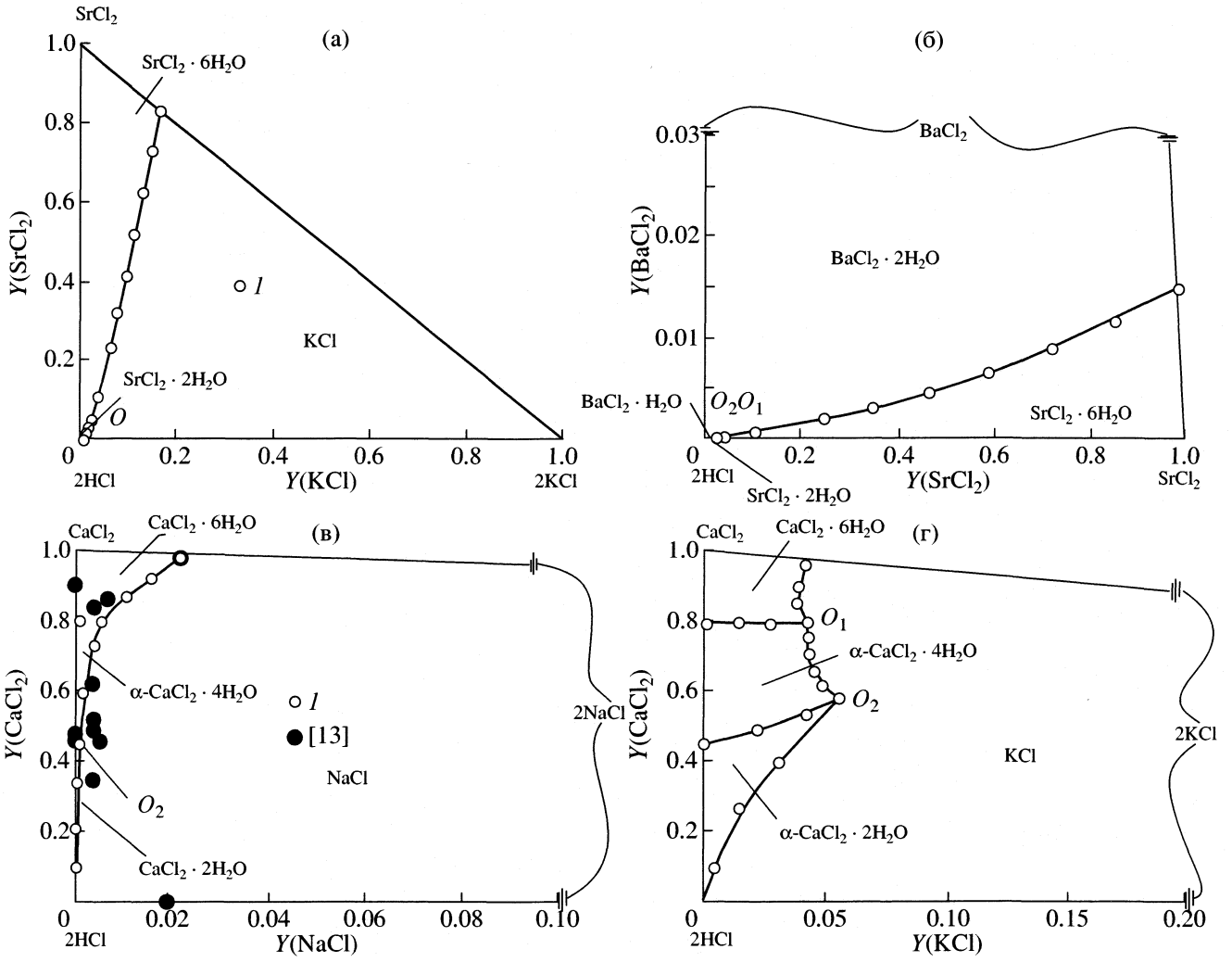


Рис. 2. Диаграммы растворимости HCl–KCl–$SrCl_2$–H_2O (а), HCl–$BaCl_2$–$SrCl_2$–H_2O (б), HCl–NaCl–$CaCl_2$–H_2O (в) и HCl–KCl–$CaCl_2$–H_2O (г).

одну нонвариантную точку проходного типа *O* (отвечающую равновесию раствора с $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $BaCl_2 \cdot H_2O$ и NaCl), также прижатую к фигуративной точке HCl. Поскольку подавляющую часть диаграммы растворимости системы HCl–NaCl–$BaCl_2$–H_2O занимает поле кристаллизации $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, на рисунке в увеличенном масштабе изображен фрагмент диаграммы, прилегающий к стороне треугольника составов, отвечающей системе HCl–NaCl–H_2O.

На рис. 1в представлен расчет диаграммы растворимости системы HCl–NaCl–$SrCl_2$–H_2O при 25°C. Экспериментальные данные по растворимости в этой системе в литературе нами не найдены. Как видно из рисунка, диаграмма содержит три поля кристаллизации NaCl, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ и $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ (последнее поле прижато к фигуративной точке HCl) и также содержит одну нонвариантную точку проходного типа *O* (отвечающую равновесию раствора с $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ и NaCl), также прижатую к фигуративной точке HCl.

На рис. 1г представлен расчет изотермы растворимости системы HCl–KCl–$BaCl_2$–H_2O при 25°C. Экспериментальные данные для этой системы в литературе также отсутствуют. Как видно из рисунка, диаграмма аналогична изображенной на рис. 1б; она также содержит три поля кристаллизации KCl, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и $BaCl_2 \cdot H_2O$ и одну нонвариантную точку проходного типа *O* (отвечающую равновесию раствора с $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $BaCl_2 \cdot H_2O$ и KCl). Причем и в этом случае поле кристаллизации $BaCl_2 \cdot H_2O$ и нонвариантная точка прижаты к фигуративной точке HCl, поэтому на рисунке изображен в увеличенном масштабе соответствующий фрагмент диаграммы растворимости.

На рис. 2а представлен расчет изотерм растворимости системы HCl–KCl–$SrCl_2$–H_2O при 25°C. Видно, что и в этом случае диаграмма содержит три поля кристаллизации KCl, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ и

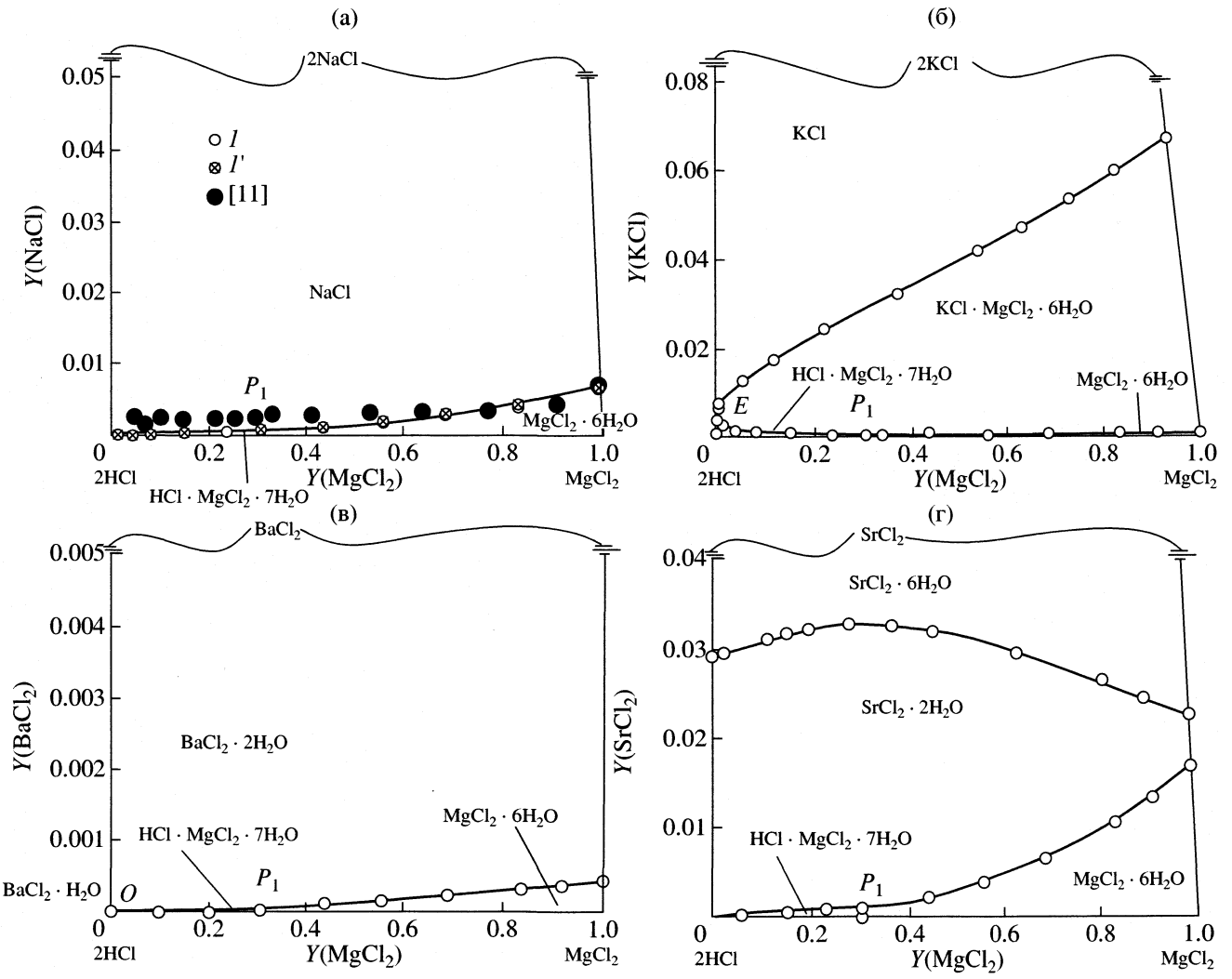


Рис. 3. Диаграммы растворимости систем HCl–NaCl–$MgCl_2$–H_2O (а), HCl–KCl–$MgCl_2$–H_2O (б), и HCl–$BaCl_2$–$MgCl_2$–H_2O (в) и HCl–$SrCl_2$–$MgCl_2$–H_2O (г).

$SrCl_2 \cdot 2H_2O$ (последнее поле прижато к фигуративной точке HCl) и одну нонвариантную точку проходного типа *O* (отвечающую равновесию раствора с $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ и KCl), также прижатую к фигуративной точке HCl. Экспериментальные данные по этой системе в литературе отсутствуют.

На рис. 2б представлен расчет изотермы растворимости системы HCl–$BaCl_2$–$SrCl_2$–H_2O при 25°C. Экспериментальных данных для этой системы в литературе нами также не обнаружено. Как видно из рисунка, диаграмма растворимости включает четыре поля кристаллизации $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $BaCl_2 \cdot H_2O$, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ и $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ (второе и четвертое поле прижаты к фигуративной точке HCl) и содержит две нонвариантные точки проходного типа – O_1 (отвечающую равновесию раствора с $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ и $BaCl_2 \cdot 2H_2O$) и O_2 (отвечающую равновесию раствора с $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $BaCl_2 \cdot H_2O$ и $SrCl_2 \cdot 2H_2O$). Обе эти точки прижаты к фигуративной точке HCl и друг к другу. Поскольку подавляющую часть диаграммы занимает поле кристаллизации $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, на рисунке в увеличенном масштабе изображен фрагмент диаграммы, прилегающий к стороне треугольника составов, отвечающей системе HCl–$SrCl_2$–H_2O.

На рис. 2в представлен расчет изотермы растворимости системы HCl–NaCl–$CaCl_2$–H_2O и экспериментальные данные [13] при 25°C. Видно, что диаграмма растворимости системы включает четыре поля кристаллизации $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ и NaCl (третье поле прижато к стороне концентрационного треугольника HCl–$CaCl_2$) и содержит две нонвариантные точки проходного типа – O_1 (отвечающую равновесию раствора с NaCl, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$) и O_2 (отвечающую равновесию раствора с NaCl, α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$ и $CaCl_2 \cdot 2H_2O$). Эксперименталь-

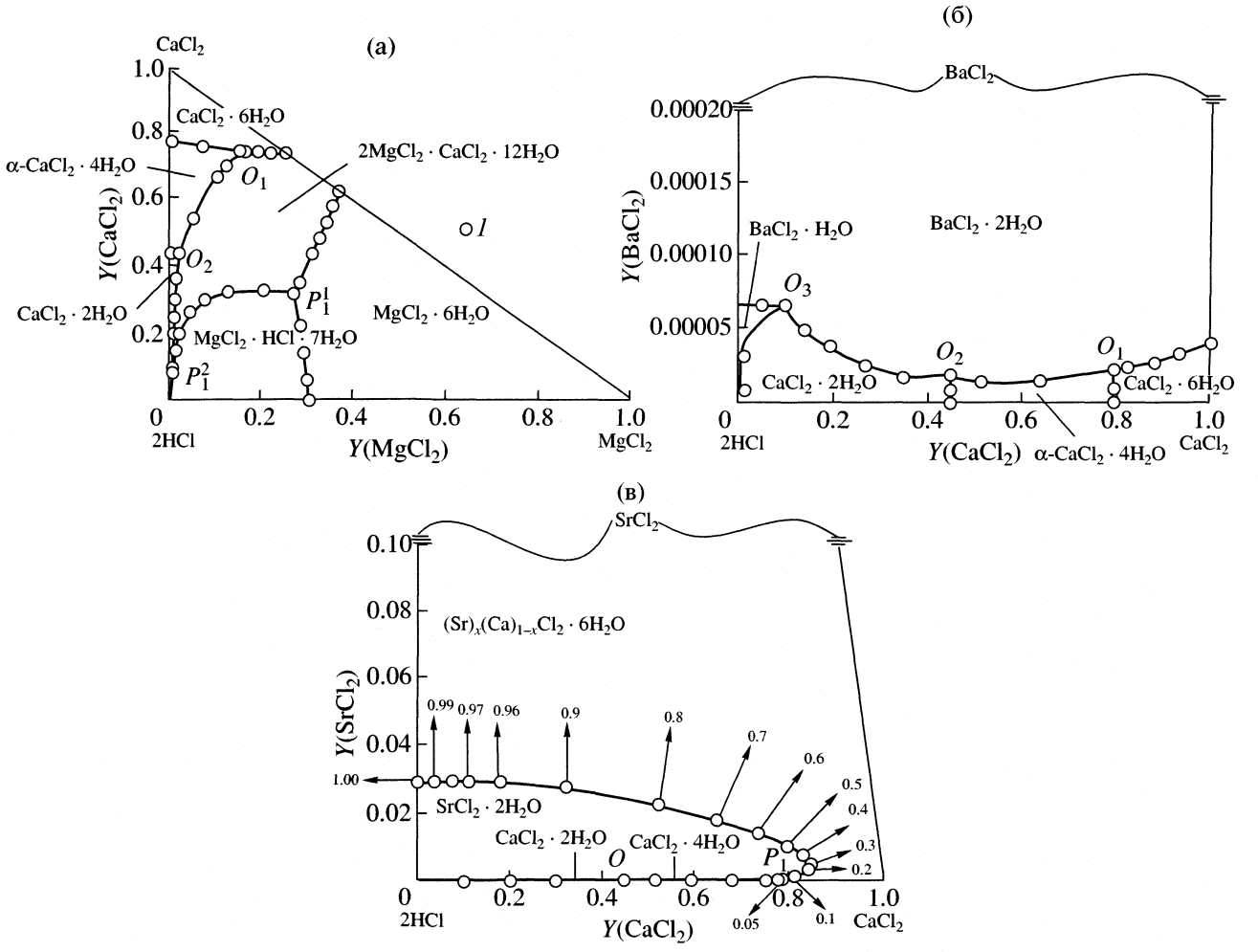


Рис. 4. Диаграммы растворимости систем HCl–$CaCl_2$–$MgCl_2$–H_2O (а), HCl–$CaCl_2$–$BaCl_2$–H_2O (б) и HCl–$CaCl_2$–$SrCl_2$–H_2O (в); цифры у стрелок – значения x для твердых растворов $(Sr)_x(Ca)_{1-x}Cl_2 \cdot 6H_2O$.

ные данные [13] качественно соответствуют результатам расчета, хотя и характеризуются заметной внутренней рассогласованностью.

На рис. 2г представлен расчет изотермы растворимости системы HCl–KCl–$CaCl_2$–H_2O при 25°C. Видно, что диаграмма этой системы аналогична предыдущей: она также содержит четыре поля кристаллизации ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$, α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ и KCl) и две нонвариантные точки проходного типа – O_1 (отвечающую равновесию раствора с KCl, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$) и O_2 (отвечающую равновесию раствора с KCl, α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$ и $CaCl_2 \cdot 2H_2O$). Поскольку подавляющую часть диаграмм растворимости систем HCl–NaCl–$CaCl_2$–H_2O и HCl–KCl–$CaCl_2$–H_2O занимают поля кристаллизации NaCl и KCl соответственно, на рис. 2в, г представлены фрагменты этих диаграмм, прилегающие к стороне треугольников составов, отвечающей тройной системе HCl–$CaCl_2$–H_2O.

На рис. 3а представлен расчет изотермы растворимости системы HCl–NaCl–$MgCl_2$–H_2O при 20 и 25°C, а также экспериментальные данные [11] для 20°C. Видно, что диаграмма содержит три поля кристаллизации NaCl, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ (последние два прижаты к стороне треугольника составов, отвечающей тройной системе HCl–$MgCl_2$–H_2O) и одну нонвариантную точку – перитонику первого рода P_1 (отвечающую равновесию раствора с NaCl, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$). Экспериментальные данные [11] качественно согласуются с расчетом, однако, обнаруживают систематические отклонения для растворов с высокой концентрацией HCl.

На рис. 3б представлен расчет изотермы растворимости системы HCl–KCl–$MgCl_2$–H_2O при 25°C. Экспериментальных данных для этой системы в литературе нами не обнаружено. Как видно из рисунка, диаграмма включает четыре поля кристаллизации KCl, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ (последние два, как и на

предыдущей диаграмме, прижаты к стороне треугольника составов, отвечающей тройной системе HCl–$MgCl_2$–H_2O) и содержит две нонвариантные точки – перитонику первого рода P_1 (отвечающую равновесию раствора с $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$) и эвтонику E (отвечающую равновесию раствора с $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, KCl, $HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$). На рис. 3а, 3б изображены фрагменты диаграмм растворимости, прилегающие к стороне треугольника HCl–$MgCl_2$.

На рис. 3в и 3г изображены фрагменты диаграмм растворимости систем HCl–$BaCl_2$–$MgCl_2$–H_2O и HCl–$SrCl_2$–$MgCl_2$–H_2O, прилегающие к стороне концентрационного треугольника HCl–$MgCl_2$ при 25°C. Как видно из рис. 3в, диаграмма содержит четыре поля кристаллизации: $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (занимает подавляющую часть диаграммы растворимости), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ (оба прижаты к стороне концентрационного треугольника HCl–$MgCl_2$), $BaCl_2 \cdot H_2O$ (прижато к фигуративной точке HCl). На диаграмме реализуются две нонвариантные точки: перитоника первого рода P_1 (отвечающая равновесию раствора с $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$) и проходная точка O (отвечающая равновесию раствора с $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $BaCl_2 \cdot H_2O$, $HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$), также сильно прижатая к фигуративной точке HCl.

Как видно из рис. 3г, диаграмма растворимости системы HCl–$SrCl_2$–$MgCl_2$–H_2O также содержит четыре поля кристаллизации: $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ (занимает подавляющую часть диаграммы растворимости), $SrCl_2 \cdot 2H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$ (оба последних поля прижаты к стороне концентрационного треугольника HCl–$MgCl_2$). На диаграмме присутствуют две нонвариантные точки – перитоника первого рода P_1 (отвечающая равновесию раствора с $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $SrCl_2 \cdot 2H_2O$, $HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$) и проходная точка O (отвечающая равновесию раствора с $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $BaCl_2 \cdot H_2O$, $HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$), также сильно прижатая к стороне концентрационного треугольника HCl–$MgCl_2$. Экспериментальные данные по растворимости в системах HCl–$BaCl_2$–$MgCl_2$–H_2O и HCl–$SrCl_2$–$MgCl_2$–H_2O в литературе нами не найдены.

На рис. 4а представлен расчет изотермы растворимости системы HCl–$CaCl_2$–$MgCl_2$–H_2O при 25°C. Видно, что эта диаграмма сложнее предыдущих, она содержит шесть полей кристаллизации: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$, $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$ и $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. В указанной системе при 25°C реализуются четыре нонвариантные точки: две перитоники первого рода – P_1^1 (отвечающая равновесию раствора с $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$, $HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$), P_1^2 (отвечающая равновесию раствора с $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$, $HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$) и две проходные точки – O_1 (отвечающая равновесию раствора с $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$), O_2 (отвечающая равновесию раствора с $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ и α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$). Экспериментальные данные по этой системе в литературе также отсутствуют.

На рис. 4б изображен фрагмент диаграммы системы HCl–$CaCl_2$–$BaCl_2$–H_2O, на котором представлен расчет изотерм растворимости этой системы при 25°C. Видно, что диаграмма содержит пять полей кристаллизации: $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $BaCl_2 \cdot H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$ и $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (последние три поля очень сильно прижаты к стороне концентрационного треугольника HCl–$CaCl_2$). Диаграмма включает три нонвариантные точки, и все они проходные: O_1 (отвечает равновесию раствора с $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$), O_2 (отвечает равновесию раствора с $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$) и O_3 (отвечает равновесию раствора с $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $BaCl_2 \cdot H_2O$ и $CaCl_2 \cdot 2H_2O$). Экспериментальные данные по растворимости в системе HCl–$CaCl_2$–$BaCl_2$–H_2O в литературе нами также не найдены.

На рис. 4в представлен расчет изотермы растворимости системы HCl–$CaCl_2$–$SrCl_2$–H_2O при 25°C. Видно, что эта система отличается от всех предыдущих, так как в ней кристаллизуются твердые растворы изовалентного замещения $(Ca)_x(Sr)_{1-x}Cl_2 \cdot 6H_2O$. Диаграмма, увеличенный фрагмент которой изображен на рис. 4в, содержит четыре поля кристаллизации: твердых растворов $(Ca)_x(Sr)_{1-x}Cl_2 \cdot 6H_2O$ (занимает подавляющую часть диаграммы), $SrCl_2 \cdot 2H_2O$, α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$ и $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (последние два поля очень сильно прижаты к стороне концентрационного треугольника HCl–$CaCl_2$). На диаграмме реализуются две нонвариантные точки: проходная O (отвечает равновесию раствора с $SrCl_2 \cdot 2H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ и α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$) и перитоника первого рода P_1 (отвечает равновесию раствора с $(Ca)_x(Sr)_{1-x}Cl_2 \cdot 6H_2O$, $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ и α-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$). Экспериментальные данные по растворимости в системе $(Ca)_x(Sr)_{1-x}Cl_2 \cdot 6H_2O$ в литературе нами не обнаружены.

Отметим еще одно обстоятельство: расчет диаграммы растворимости проведен нами в предположении, что кристаллогидраты $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ и $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ не образуют твердых растворов типа $(Ca)_x(Sr)_{1-x}Cl_2 \cdot 2H_2O$ и, таким образом, кристаллизуются раздельно. В литературе нами не найдено каких-либо данных об образовании таких твердых растворов, и даже, если бы они существовали, то, во-первых, только в очень кислых растворах ($m_{HCl} > 12$ моль/кг H_2O), а, во-вторых, их функции смешения были бы нам все равно недоступны из-за отсутствия каких-либо экспериментальных данных.

В заключение охарактеризуем в целом диаграммы растворимости четырехкомпонентных водно-солевых систем H^+, Me_1^{n+}, Me_2^{m+} || Cl^-–H_2O (Me_i^{n+} = Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) при 25°C. Эти диаграммы довольно просты – в рассматриваемых системах кристаллизуются только три тройных соединения постоянного состава (карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, тахгидрит $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ и $HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$), поэтому ожидать образования четверных соединений типа $n_1Me_1Cl_n \cdot n_2Me_2Cl_m \cdot n_3Me_3Cl_p \cdot n_4H_2O$ тем более не приходится. Диаграммы содержат не более четырех нонвариантных точек, которые представляют собой эвтоники, перитоники первого рода или проходные точки. Ни одной перитоники второго рода или нонвариантной точки с "расклинивающим" соединением [14] нами не обнаружено. Помимо образования перечисленных выше соединений, диаграммы осложняются только дегидратацией шестиводного кристаллогидрата хлорида стронция до двухводной соли, двухводного кристаллогидрата хлорида бария до одноводной соли и последовательной дегидратацией шестиводного кристаллогидрата хлорида кальция до четырех- и двухводной соли (все процессы дегидратации протекают при высоких концентрациях HCl или реже $MgCl_2$), а также образованием непрерывных рядов твердых растворов в системах с одновременным присутствием хлоридов кальция и стронция.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-05-65164).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чарыкова М.В., Чарыков Н.А.* // Журн. физ. химии. В печати.
2. *Чарыкова М.В., Чарыков Н.А.* // Геохимия. 2004. № 2.
3. *Чарыкова М.В.* // Геохимия. 1999. № 3. С. 312.
4. *Charykova M.V.* // Geochemistry International. 2000. V. 38. Suppl. 2. P. 206.
5. *Чарыков Н.А., Чарыкова М.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4.
6. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 447 с.
7. *Pitzer K.S.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 268.
8. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 1746.
9. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В.* // Там же. 1998. Т. 72. С. 1936.
10. *Hicks W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1915. V. 37. P. 846.
11. *Mirsch E., Serow F.* // Freiberger. Forsch. 1961. B. C118. S. 52.
12. *Schreinemakers* // Z. Phys. Chem. 1909. B. 68. S. 93.
13. *Дружинин И.Г., Шепелев А.И.* // Тр. Ин-та химии АН Кирг. ССР. 1956. Т. 7. С. 9.
14. *Чарыков Н.А., Шахматкин Б.А., Чарыкова М.В., Рузаев С.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1562.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 796–804

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.63:543.226:547.917

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМИЛОЗЫ, АМИЛОПЕКТИНА И КРАХМАЛА В ОБЛАСТИ 6–320 K

© 2004 г. В. Ф. Урьяш, А. Е. Груздева, Н. Ю. Кокурина, Н. В. Гришатова, В. Н. Ларина

Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

E-mail: zelen@ichem.unn.runnet.ru

Поступила в редакцию 29.04.2002 г.

В вакуумных адиабатических калориметрах измерена теплоемкость в области от 6 до 320 K амилозы, амилопектина и картофельного крахмала. Рассчитаны термодинамические характеристики указанных полисахаридов в области от 0 до 320 K за вычетом значений этих функций при 0 K. Определены температуры их физических переходов. В калориметре В-08МА со статической калориметрической бомбой определены энтальпии сгорания ($\Delta_c H°$) амилозы, амилопектина и крахмала, по которым рассчитаны их энтальпии образования ($\Delta_f H°$) в твердом состоянии.

Полисахариды входят в состав клеток и составляют основу многих растений и живых существ. К ним относятся такие природные полимеры, как целлюлоза (древесная, хлопковая), хитин (крабовый, грибной), крахмал (картофельный, кукурузный), агар из водорослей [1]. Для разработки новых и оптимизации имеющихся технологических процессов выделения указанных биологически активных веществ из растительного сырья необходимо знание таких фундаментальных термодинамических характеристик веществ, как теплоемкость, энтропия, энтальпия и функция Гиббса в широкой области температур. Ранее нами были изучены физико-химические свойства хитина, агарозы и агара [2–4], а в [5] описана теплоемкость древесной целлюлозы. Цель данной работы – калориметрическое измерение теплоемкости (C_p°) в области от 6 до 320 K, а также энтальпии сгорания ($\Delta_c H°$) и образования ($\Delta_f H°$) в твердом состоянии амилозы (АМЛ), амилопектина (АМП) и крахмала, который представляет собой смесь указанных полисахаридов. Амилоза $(C_6H_{10}O_5)_n$ представляет собой полисахарид, в котором пиранозные циклы связаны α-1,4-глюкозидной связью. Молярная масса ее повторяющегося звена равна 162.14 г/моль. В молекуле амилопектина $(C_6H_9O_4)_n$ глюкозные остатки соединены α-глюкозидными связями не только между первым и четвертым углеродными атомами, но также между первым и шестым. Поэтому он имеет разветвленную структуру. Молярная масса его повторяющегося звена равна 145.13 г/моль.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученные образцы. Исследовали картофельный крахмал растворимый квалификации "ч." (ГОСТ 10163-76), а также амилозу (АМЛ) и амилопектин (АМП), выделенные из картофельного крахмала "Экстра" (ГОСТ 7699-78) по методике, описанной в [1, 6]. Для их выделения использовали метод осаждения АМП тимолом. АМЛ затем очищали перекристаллизацией с бутанолом. Эта методика дает АМЛ и АМП 99%-ной чистоты, что подтверждается данными элементного анализа. Содержание АМЛ в растворимом крахмале определяли колориметрическим методом. Оптическую плотность растворов крахмала и АМЛ определяли на фотоэлектроколориметре при λ = 610 нм в кювете с толщиной измерительного слоя 10 мм. Калибровочную кривую строили по растворам АМЛ различной концентрации. В растворимом крахмале содержится 33.5 мас. % АМЛ и 66.5 мас. % АМП. Средняя молярная масса его равна 150.42 г/моль.

Воздушно-сухие образцы АМЛ, АМП и крахмала содержат 8.4, 8.0 и 12.0 мас. % воды соответственно. По данным дифференциального термического анализа (ДТА) эта остаточная вода испарялась при 402 K из АМЛ, при 403 K – из АМП и 425 K – из крахмала. Поэтому перед опытами их сушили в течение одного часа в вакууме (0.6 Па) при 400 или 420 K до постоянной массы.

Аппаратура и методика измерений. Теплоемкость полисахаридов изучена в вакуумных адиабатических калориметрах ТАУ-1 [7, 8] в интервале от 6 до 80 K и Харьковского физико-технического института низких температур АН Украины [9, 10] в области от 80 до 320 K. Энергетический эквивалент калориметров определен путем измерения теплоемкости калориметрических ампул, заполненных гелием до давления 8.5 кПа. Для проверки методики на отсутствие систематической ошибки измерили и сопоставили с данными

[11] теплоемкость бензойной кислоты марки К-1 (ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, г. Санкт-Петербург). Различие полученных результатов и данных [11] составило 1.5% при $T < 10$ K, 0.5% – в интервале от 10 до 40 K и 0.3% при $T > 40$ K. Подъем температуры в опытах составил 0.4–1.0 K в интервале от 6 до 20 K и 1.5–2.0 K выше 20 K, поэтому поправку на кривизну функции $C_p^\circ = f(T)$ при расчете теплоемкости не вводили. Отклонения экспериментальных данных от усредняющих кривых не превышали 0.5% при $T < 20$ K и 0.3% при более высоких температурах. Массы образцов, загружаемых в калориметрическую ампулу прибора ТАУ-1, составили (г): для амилозы – 0.3817, амилопектина – 0.3622, крахмала – 0.4297. Во втором калориметре в ампулу поместили (г): АМЛ – 3.0501, АМП – 2.4368, крахмала – 2.9859.

Термодинамические функции веществ $H^\circ(T)$–$H^\circ(0)$ и $S^\circ(T)$–$S^\circ(0)$ рассчитывали на персональной ЭВМ интегрированием кривых $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно, а функцию Гиббса $G^\circ(T)$–$G^\circ(0)$ – по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Для расчета термодинамических функций экстраполяцию зависимости $C_p^\circ = f(T)$ от 6 к 0 K проводили по функции теплоемкости Дебая (1) [12]

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T), \qquad (1)$$

где n и Θ_D – специально подобранные параметры. Для АМЛ они соответственно равны 20.00 и 259.12 K, для АМП – 1.00 и 74.408 K, для крахмала 1.00 и 87.635 K. С подобранными параметрами (1) описывает экспериментальные значения C_p° этих соединений с погрешностью 6.8% для АМЛ, 2.6% – для АМП и 0.8% – для крахмала.

Энтальпии сгорания [$\Delta_c H^\circ$ (тв., 298.15), кДж/моль] АМЛ, АМП и картофельного крахмала определяли в усовершенствованном калориметре В-08МА со статической калориметрической бомбой [13]. По полученным значениям рассчитывали их энтальпии образования в твердом состоянии [$\Delta_f H^\circ$ (тв., 298.15), кДж/моль]. Калибровка калориметрической системы проведена по эталонной бензойной кислоте марки К-2 ($\Delta_c U$ = = –26460.0 Дж/г при взвешивании в воздухе). Энергетический эквивалент системы составил W = 14847 ± 3 Дж/K с удвоенным квадратичным отклонением от среднего результата 0.02%. Полисахариды сжигали в виде таблеток вместе с таблетками бензойной кислоты при давлении кислорода 3×10^6 Па. По данным хроматографического анализа используемый кислород содержал примеси, мол. %: N_2 – 0.8, CO и CO_2 – 0.002, углеводородов – 0.001. Вещество в кварцевом тигле поджигали путем разряда конденсатора на платиновую проволоку, соединенную с веществом посредством хлопчатобумажной нити. Для измерения подъема температуры использовали два платиновых термометра сопротивления и цифровой вольтметр Щ1516, включенные в мостовую схему. Массу образца исследуемого соединения определяли по количеству CO_2, образующегося при его сгорании. Расчеты проведены для следующих реакций сгорания:

$$C_6H_{10}O_5(\text{тв.}) + 6O_2(\text{г}) \longrightarrow 6CO_2(\text{г}) + 5H_2O(\text{ж}), \quad (2)$$

$$C_6H_9O_4(\text{тв.}) + 6.25O_2(\text{г}) \longrightarrow 6CO_2(\text{г}) + 4.5H_2O(\text{ж}), \quad (3)$$

$$C_6H_{9.311}O_{4.311}(\text{тв.}) + 6.173O_2(\text{г}) \longrightarrow 6CO_2(\text{г}) + 4.656H_2O(\text{ж}). \quad (4)$$

В условиях калориметрической бомбы определяли энергию сгорания исследуемого вещества ($\Delta_c U$). Исходя из среднего значения $\Delta_c U$, молекулярной массы (M), с учетом поправки Уошберна и поправки, обусловленной изменением числа молей газов, рассчитали стандартные величины $\Delta_c U^\circ$ и $\Delta_c H^\circ$ для реакций (2)–(4) сгорания полисахаридов. По полученным значениям $\Delta_c H^\circ$ рассчитаны энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ полисахаридов в твердом состоянии при 298.15 K с использованием величин $\Delta_f H^\circ(H_2O, \text{ж}) = -285.830 \pm 0.042$ кДж/моль и $\Delta_f H^\circ$ (CO_2, г) = –393.51 ± 0.13 кДж/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные значения теплоемкости полисахаридов (в 143–167 точках) представлены по сериям измерений в табл. 1–3 и на рисунках, а усредненные значения теплоемкости и термодинамические функции их – в табл. 4. На рисунке в приведена теплоемкость смеси крахмала с водой (12.2 мас. %). Как видно из рисунка, теплоемкость АМЛ и крахмала монотонно возрастает в интервале от 80 до 290 K, а АМП – в интервале от 0 до 240 K. Более резкий подъем на кривой теплоемкости АМЛ при 300 K (рисунок а) и крахмала при 290 K (рисунок в, кривая *1*) объясняется начинающимся релаксационным процессом, который по классификации, предложенной в [14, 15], мы отнесли к β-переходу. Средняя температура его по данным ДТА равна 325 K в АМЛ и 330 K – в крахмале [4]. β-Релаксация относится к движениям участков полимерной цепи, меньших, чем сегмент [14, 15]. В полисахаридах она может быть связана с возбуждением колебаний пиранозных колец вокруг глюкозидных связей [16–18]. Необычное поведение АМЛ проявилось при температурах ниже 80 K (рисунок а). На кривой $C_p^\circ = f(T)$ в интервале от 45 до 75 K наблюдались две аномалии эндотермического характера со средними температурами 56.5 K и 65 K, определенными по графикам $C_p^\circ/T = f(T)$. Эти переходы обратимы, так как воспроизводились при нескольких по-

Таблица 1. Экспериментальные значения мольной теплоемкости (Дж/(моль K)) амилозы

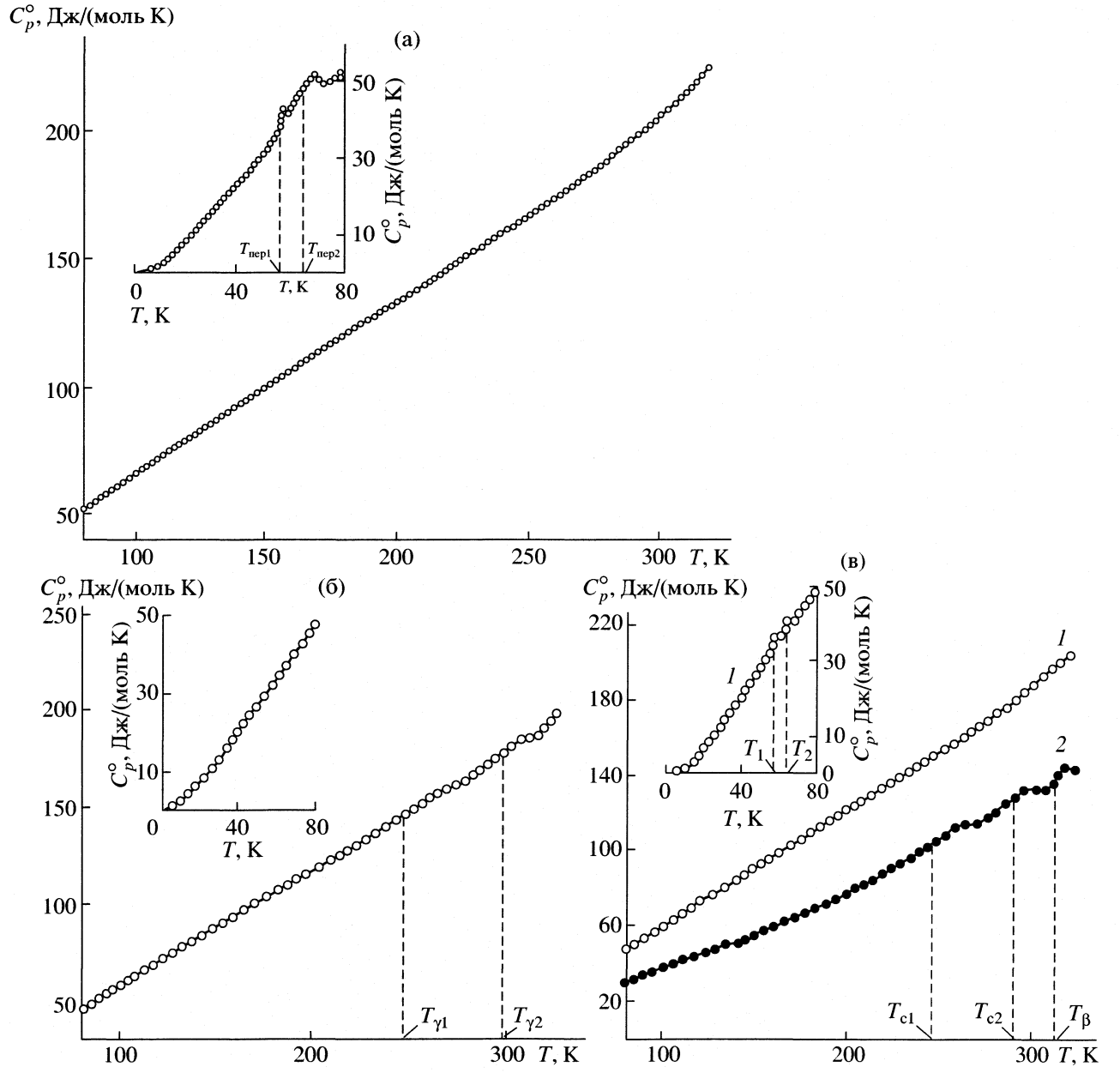
T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		39.12	22.00	71.46	51.14	212.3	140.8
5.997	0.1600	41.50	23.70	72.68	49.56	216.3	144.4
6.780	0.2240	43.88	25.65	73.90	48.89	Серия 8	
7.601	0.3120	46.27	27.59	75.12	49.07	218.9	145.7
8.236	0.4160	48.65	29.62	76.34	49.76	222.8	147.0
8.828	0.5400	51.04	31.79	77.55	50.31	227.3	151.4
9.371	0.6580	53.43	34.05	78.76	51.08	231.8	154.0
9.883	0.8600	55.81	36.98	Серия 4		236.3	157.7
10.37	1.231	58.18	42.56	79.54	51.14	240.7	160.2
10.86	1.410	60.57	42.07	83.79	54.89	245.0	163.2
11.33	1.598	62.97	44.98	87.99	57.92	249.2	165.4
11.81	1.790	65.36	47.46	92.04	60.73	252.6	167.6
12.28	1.980	67.76	49.55	96.26	63.81	262.2	175.6
12.74	2.346	70.15	51.10	100.1	66.15	266.5	178.3
13.18	2.536	72.56	49.70	103.9	68.88	271.0	182.3
13.62	2.724	74.99	49.04	107.7	71.58	275.4	184.9
14.07	2.949	77.40	50.26	111.7	73.71	Серия 9	
14.42	3.143	79.81	51.76	Серия 5		276.0	184.7
14.86	3.365	82.21	53.46	116.1	77.07	280.3	187.8
15.30	3.615	84.61	55.06	120.2	79.58	284.6	191.8
15.74	3.893	87.01	56.72	124.2	82.63	288.8	196.3
16.18	4.150	89.40	58.28	128.2	85.12	293.0	199.5
16.62	4.454	91.80	60.01	132.1	87.72	297.1	202.8
17.07	4.724	94.20	61.71	136.1	90.52	301.2	205.5
17.51	5.054	Серия 3		140.0	93.00	305.2	208.4
17.96	5.376	50.83	31.60	144.1	95.79	Серия 10	
18.41	5.646	51.93	32.64	148.6	98.73	301.8	203.9
18.86	6.045	53.15	33.86	153.1	102.1	305.7	207.9
19.31	6.411	54.38	35.08	Серия 6		309.5	211.1
19.76	6.755	55.60	36.59	159.4	106.1	313.2	217.1
20.22	7.063	56.82	38.56	163.4	109.0	316.6	221.8
21.29	7.558	58.03	42.27	167.5	111.2	319.9	224.3
23.36	9.002	59.25	42.65	171.9	114.6		
25.45	10.28	60.48	42.02	176.0	117.2		
27.58	11.90	61.71	43.56	180.1	119.8		
Серия 2		62.93	44.97	184.2	123.0		
25.33	13.11	64.15	46.15	188.4	125.7		
27.29	13.50	65.37	47.49	Серия 7			
29.65	15.93	66.59	48.77	194.7	129.9		
32.01	16.52	67.81	49.69	199.1	132.0		
34.38	18.56	69.02	50.62	203.4	135.0		
36.74	20.51	70.24	51.36	207.8	137.9		

Таблица 2. Экспериментальные значения мольной теплоемкости (Дж/(моль K)) амилопектина

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		34.85	16.45	92.14	57.60	246.6	148.1
5.543	0.2720	37.23	18.16	96.15	59.31	250.5	150.8
6.331	0.4360	39.61	19.68	100.1	61.43	254.4	153.6
7.242	0.6070	41.42	20.96	103.9	63.89	258.3	156.0
7.959	0.7950	42.65	21.74	108.0	65.95	262.2	158.8
8.589	0.9530	43.88	22.45	112.2	68.46	266.2	161.8
9.180	1.126	45.11	23.29	116.5	71.23	270.2	163.6
9.735	1.406	46.34	24.09	Серия 4		Серия 8	
10.27	1.588	47.57	24.96	123.0	73.93	256.7	155.8
10.79	1.822	48.80	25.73	127.1	76.48	261.4	158.8
11.29	1.985	50.03	26.55	131.2	79.44	266.2	160.5
11.79	2.128	51.27	27.38	135.2	81.14	271.1	164.3
12.29	2.282	52.50	28.15	139.2	84.07	Серия 9	
12.76	2.580	53.73	28.91	143.2	86.74	275.8	165.7
13.23	2.785	54.96	29.80	147.2	88.30	280.3	168.6
13.70	2.971	56.20	30.59	151.2	90.69	284.7	170.5
14.17	3.177	57.43	31.51	155.5	94.26	288.8	173.0
14.56	3.333	58.66	32.25	160.2	96.90	292.8	176.5
15.02	3.546	59.89	33.18	Серия 5		296.6	179.1
15.49	3.779	61.12	33.88	165.9	100.5	Серия 10	
15.95	3.995	62.35	34.73	169.9	103.7	275.5	167.2
16.41	4.310	63.58	35.48	177.6	107.4	279.8	168.3
16.87	4.510	64.81	36.66	181.7	109.9	283.9	170.2
17.31	4.816	66.04	37.51	185.7	111.3	288.2	172.8
Серия 2		67.27	38.14	189.8	114.2	292.9	175.3
17.10	4.831	68.50	39.22	193.9	116.0	297.4	180.3
17.47	4.896	69.73	39.97	Серия 6		301.8	183.0
17.93	5.164	70.96	40.84	196.4	116.8	306.1	185.7
18.40	5.521	72.18	41.75	200.8	119.4	Серия 11	
18.86	5.835	73.41	42.57	205.2	122.4	309.9	188.2
19.33	6.073	74.63	43.65	209.6	124.3	314.0	191.0
19.79	6.385	75.86	44.76	213.9	127.0	318.0	196.0
20.26	6.784	77.08	45.15	218.1	130.4	321.9	197.9
21.38	7.221	78.31	46.12	222.3	133.2	325.6	202.0
23.46	8.552	79.53	47.08	226.5	135.1		
25.60	9.789	83.08	48.69	230.6	137.5		
27.77	11.36	Серия 3		234.7	140.9		
28.06	11.76	79.77	46.73	238.8	143.9		
30.11	13.08	84.22	49.55	Серия 7			
32.48	14.73	88.31	53.39	242.7	145.9		

Таблица 3. Экспериментальные значения мольной теплоемкости (Дж/(моль К)) крахмала

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		52.27	29.56	67.44	40.08	Серия 8	
5.960	0.1230	54.67	31.78	68.06	40.10	196.2	121.0
6.798	0.2980	57.06	34.76	68.68	40.58	200.1	123.2
7.636	0.4080	59.47	35.94	69.29	41.16	204.2	124.8
8.283	0.5600	61.88	37.60	69.91	41.51	208.6	128.1
8.873	0.6870	64.29	39.01	70.52	41.87	212.9	130.5
9.434	0.8810	66.71	39.75	71.14	42.29	217.1	133.2
9.965	1.048	69.13	40.64	71.76	42.76	221.3	135.3
10.48	1.330	71.54	42.26	72.37	43.16	225.3	138.1
10.99	1.531	73.96	43.82	72.99	43.43	229.4	141.0
11.49	1.730	76.37	45.52	73.61	44.37	233.4	142.2
11.98	1.926	78.78	47.26	74.22	44.68	Серия 9	
12.47	2.123	81.19	48.92	74.84	44.71	237.6	145.0
12.94	2.429	85.33	51.11	75.45	45.18	241.7	148.1
13.41	2.642	Серия 3		76.07	45.42	245.7	151.1
13.87	2.871	48.93	27.03	Серия 5		250.1	153.8
14.34	3.089	49.49	27.61	79.91	48.04	254.7	157.0
14.73	3.281	50.73	28.02	84.33	52.60	259.3	159.8
15.20	3.527	51.35	28.63	88.63	54.53	263.9	164.4
15.66	3.782	51.97	29.19	92.76	57.19	268.5	165.6
16.13	4.072	52.59	29.54	96.35	59.05	273.1	169.2
16.59	4.347	53.21	30.09	100.4	61.69	277.6	172.1
17.06	4.616	53.83	30.53	104.8	64.08	Серия 10	
17.53	4.965	54.45	31.29	109.2	66.86	270.3	167.1
17.99	5.253	55.06	31.66	113.5	69.52	274.8	171.2
18.46	5.578	55.68	32.30	117.8	72.01	279.4	173.2
18.93	5.904	56.30	33.10	Серия 6		284.1	177.3
19.40	6.238	56.92	33.85	125.6	77.33	288.7	178.8
19.88	6.565	57.54	34.93	129.8	79.57	Серия 11	
20.35	6.898	58.16	35.54	134.5	82.96	288.4	178.9
21.49	7.479	58.78	35.77	139.2	85.93	291.8	182.3
23.59	8.865	59.40	36.04	143.8	88.30	293.9	183.2
25.74	10.18	60.02	36.60	148.4	91.61	297.7	188.5
27.93	11.86	60.64	37.24	153.0	93.82	301.7	191.0
Серия 2		61.26	37.48	157.6	97.28	305.9	193.9
28.75	12.59	61.87	37.91	162.1	100.1	309.9	196.5
30.77	14.21	62.49	38.22	Серия 7		313.8	201.1
33.13	15.66	63.11	38.75	168.4	105.3	Серия 12	
35.50	17.44	63.73	39.18	172.1	106.5	290.7	179.3
37.88	19.11	64.35	39.40	176.2	109.2	294.6	184.9
40.27	20.81	64.97	39.54	180.2	110.7	298.3	187.4
42.67	22.43	65.59	39.75	184.2	113.6	301.9	190.2
45.07	24.07	66.20	39.88	188.3	115.4	311.8	199.1
47.47	25.81	66.82	40.21	192.3	117.0	315.7	200.2
49.87	27.58	Серия 4		196.4	120.4	319.4	205.2



Температурные зависимости мольной теплоемкости амилозы (а), амилопектина (б) и образцов смесей растворимого картофельного крахмала с водой, содержавших: *1* – 0, *2* – 12.2 мас. % воды (в).

вторных нагревах. Указанные аномалии носят, по-видимому, релаксационный характер и могут быть связаны с колебаниями CH_2OH-группы шестого атома углерода пиранозного цикла. Это согласуется с отсутствием подобных переходов у АМП (рисунок б), так как по шестому атому углерода в нем осуществляется глюкозидная связь. В крахмале (рисунок в, кривая *1*) эти переходы проявляются на кривой $C_p^\circ = f(T)$ при температурах 56 K и 61.5 K, т.е. практически совпадают с АМЛ. Только они сглажены. Аналогичные аномалии наблюдались на кривой теплоемкости полиметилфенилсилоксана [19] и карбоксиланового дендримера первой генерации [20].

На кривой теплоемкости АМП (рисунок б) наблюдается два релаксационных перехода при 245.0 и 297.5 K, которые мы обозначили $T_{\gamma1}$ и $T_{\gamma2}$ соответственно. По классификации, предложенной в [14, 15], γ-релаксация связана с внутренним вращением в боковых привесках. Если полимерная цепь имеет несколько типов привесков, то может наблюдаться несколько γ-переходов. Указанные переходы отсутствуют на кривой $C_p^\circ = f(T)$ АМЛ (рисунок а). Это можно объяснить особенно-

Таблица 4. Усредненные значения теплоемкости и термодинамические функции амилозы (I), амилопектина (II) и картофельного крахмала (III) в твердом состоянии при стандартном давлении

T, K	C_p°, Дж/(услов.моль K)			$H°(T) - H°(0)$, кДж/услов.моль		
	I	II	III	I	II	III
5	0.6520	0.1964	0.1203	0.001058	0.000245	0.000150
10	2.380	1.415	1.038	0.008356	0.003735	0.002403
20	7.900	6.458	6.694	0.05770	0.04079	0.03832
40	23.02	19.95	20.68	0.3622	0.3011	0.3083
60	42.24	33.12	36.55	0.9955	0.8317	0.8748
80	51.97	47.38	47.98	1.965	1.635	1.716
100	65.67	60.81	61.22	3.142	2.720	2.809
120	79.21	73.00	73.33	4.591	4.061	4.156
140	93.07	84.61	85.81	6.315	5.636	5.746
160	106.4	96.51	98.53	8.310	7.447	7.590
180	119.8	108.3	110.7	10.57	9.496	9.683
200	133.0	119.6	122.7	13.10	11.78	12.02
220	146.3	131.2	134.8	15.89	14.28	14.59
240	159.9	144.3	147.1	18.95	17.03	17.41
260	173.8	157.8	160.0	22.29	20.05	20.48
280	188.2	168.6	173.9	25.90	23.33	23.82
298.15	202.5	180.0	187.9	29.45	26.48	27.10
320	224.9	196.5	205.8	34.10	30.59	31.40
T, K	$S°(T) - S°(0)$, Дж/(услов.моль K)			$-[G°(T) - G°(0)]$, кДж/услов.моль		
	I	II	III	I	II	III
5	0.3140	0.06553	0.04015	0.000512	0.000082	0.000050
10	1.258	0.5031	0.3201	0.004225	0.001295	0.000798
20	4.463	2.872	2.588	0.03155	0.01665	0.01343
40	14.41	11.36	11.39	0.2144	0.1531	0.1472
60	26.98	21.93	22.65	0.6233	0.4844	0.4841
80	40.87	33.39	34.68	1.305	1.036	1.058
100	53.94	45.44	46.81	2.253	1.824	1.872
120	67.12	57.63	59.06	3.463	2.855	2.931
140	80.38	69.74	71.29	4.938	4.129	4.235
160	93.68	81.82	83.58	6.678	5.644	5.783
180	107.0	93.87	95.89	8.685	7.401	7.578
200	120.3	105.9	108.2	10.96	9.399	9.619
220	133.6	117.8	120.4	13.50	11.64	11.90
240	146.9	129.8	132.7	16.30	14.11	14.44
260	160.2	141.9	145.0	19.37	16.83	17.21
280	173.6	154.0	157.3	22.71	19.79	20.24
298.15	185.9	164.9	168.7	25.97	22.68	23.19
320	200.9	178.2	182.6	30.20	26.43	27.03

Таблица 5. Результаты опытов по определению энергии сгорания амилозы, амилопектина и крахмала при 298.15 K

$m(x)$, г	ΔT, K	$q_{б.к}$, Дж	$q_н$, Дж	q_{HNO_3}, Дж	q_C, Дж	$m^э_{CO_2}/m^в_{CO_2}$	$-\Delta_c U$, Дж/г	$-\Delta_c U$, Дж/услов.моль
				Амилоза				
0.3736	2.17918	25854.5	33.5	11.7	47.5	0.9995	17403.8	2821.7
0.3997	1.53863	15880.3	33.8	12.3	42.6	0.9997	17410.5	2822.9
0.4130	1.97000	22030.8	41.0	17.6	50.8	0.9993	17457.3	2830.5
0.4243_8	2.23776	25826.2	30.6	14.1	45.9	0.9992	17434.3	2826.7
							17426.4 ± 19.3	2825.5 ± 3.8
				Амилопектин				
0.3134	1.76260	20735.9	33.8	7.6	60.6	0.9993	17397.9	2525.0
0.3542_9	1.92953	22454.4	33.5	14.1	16.4	0.9989	17392.5	2524.2
0.3270_2	2.13078	25937.8	31.6	9.4	26.2	0.9997	17377.8	2522.1
							17389.5 ± 7.7	2523.8 ± 1.7
				Крахмал				
0.3406_1	2.21901	27008.6	33.8	12.9	39.3	1.0001	17408.4	2618.3
0.3725_9	1.86441	21187.0	33.0	12.3	39.3	0.9996	17413.0	2619.2
0.3577	2.00748	23571.0	45.5	11.7	45.9	0.9995	17395.8	2616.7
							17405.7 ± 6.6	2618.1 ± 1.6

Обозначения: $m(x)$ – масса сгоревшего вещества; ΔT – подъем температуры с поправкой на теплообмен; $q_{б.к}$ и $q_н$ – поправка соответственно на сгорание бензойной кислоты и нити; q_{HNO_3} – поправка на образование водного раствора азотной кислоты; q_C – поправка на неполноту сгорания углерода; $m^э_{CO_2}/m^в_{CO_2}$ – отношение масс углекислого газа, найденной в продуктах сгорания вещества и вычисленной по его химической формуле; $\Delta_c U$ и $\Delta_c U°$ – энергия сгорания исследуемого вещества в условиях калориметрической бомбы и при стандартном давлении; $\Delta_c H°$(тв.) – мольная энтальпия сгорания исследуемого полисахарида при стандартном давлении и T = 298.15 K. Приведены также средние величины. Значения $-\Delta_c U°$ и $-\Delta_c H°$(тв.), Дж/услов. моль для амилозы, амилопектина, крахмала равны 2822.9 ± 3.8 и 2822.9 ± 3.8, 2521.5 ± 1.7 и 2522.1 ± 1.7, 2615.7 ± 1.6 и 2616.1 ± 1.6 соответственно.

стью разветвленной структуры АМП. У АМП β-переход проявился на термограмме при T_β = 331 K [4].

На кривой $C_p^\circ = f(T)$ крахмала не проявляются γ-переходы амилопектина. Это связано, по-видимому, с тем, что крахмал, состоящий из АМЛ (33.5 мас. %) и АМП (66.5 мас. %), не является механической смесью указанных полисахаридов. Имеет место взаимное влияние АМЛ и АМП и γ-переходы последнего подавляются. Это подтверждается также неаддитивной зависимостью теплоемкости крахмала по отношению к C_p° АМЛ и АМП. Наблюдается небольшое (1–2.5%) отрицательное отклонение C_p° крахмала от аддитивных прямых в области от 100 до 250 K. Такая зависимость указывает на взаимодействие макромолекул АМЛ и АМП в крахмале. В изученных полисахаридах наблюдались две температурные области расстеклования [4] со средними температурами 399.5 K и 457 K для АМЛ, 410 K и 431.5 K – для АМП, 400 K и 425 K – для крахмала, так как полисахариды имеют сложную молекулярную и надмолекулярную структуру и состоят из аморфных и высокоупорядоченных микрообластей [21]. Аналогичным образом ведут себя некоторые производные целлюлозы [16], а также агароза [3] и хитин [2]. Вода оказывает пластифицирующее действие на полисахариды, понижая температуры их физических переходов. В качестве примера на рисунке в (кривая *2*) представлена кривая теплоемкости образца смеси крахмала с 12.2 мас. % воды (T_β = 310 K, T_{c1} = 246.5 K и T_{c2} = 288.5 K).

В табл. 5 приведены результаты опытов по определению энергии сгорания изученных нами полисахаридов. Стандартные энтальпии сгорания и образования полисахаридов вместе с их стандартными термодинамическими функциями при 298.15 K представлены в табл. 6. Следует отметить, что значение $\Delta_f H°$ (крахмал, тв.) аддитивно складывается из величин $\Delta_f H°$ (АМЛ, тв.) и $\Delta_f H°$ (АМП, тв.) с учетом их содержания в крахмале. Это указывает на то, что межмолекулярное взаимодействие в крахмале не сказывается на энтальпии его образования.

Используя определенные значения $\Delta_f H°$ полисахаридов, рассчитали термохимические параме-

Таблица 6. Стандартные термодинамические функции полисахаридов [C_p° и $\Delta S°$, Дж/(услов.моль K); $\Delta H°$ и $\Delta G°$, кДж/услов.моль] при T = 298.15 K, p = 101.325 кПа

C_p°	$H°(T)-H°(0)$	$S°(T)-S°(0)$	$-[G°(T)-G°(0)]$	$-\Delta_c H°$(тв.)	$-\Delta_f H°$(тв.)	$-\Delta_f S°$(тв.)	$-\Delta_f G°$(тв.)	$\lg K_f^\circ$
Амилоза								
202.5 ± 0.6	29.42 ± 0.09	183.5 ± 0.5	25.29 ± 0.07	2822.9 ± 3.8	967.3 ± 3.8	1013.7 ± 4.1	665.1 ± 5.6	116.5
Амилопектин								
180.0 ± 0.5	26.48 ± 0.08	164.9 ± 0.5	22.68 ± 0.07	2522.0 ± 1.7	1125.1 ± 1.7	867.0 ± 3.5	866.8 ± 3.9	151.8
Крахмал								
187.9 ± 0.5	27.10 ± 0.08	168.7 ± 0.5	23.19 ± 0.07	2616.1 ± 1.6	1075.7 ± 1.6	915.3 ± 3.7	802.4 ± 4.0	140.5

Примечание. При расчете энтропии образования изученных полисахаридов при 298.15 K использовали стандартные энтропии соответствующих простых веществ, приведенные в [22].

тры их образования ($\Delta_f S°$ и $\Delta_f G°$), а также константу равновесия реакций образования ($\lg K_f^\circ$) АМЛ, АМП и крахмала (табл. 6).

Таким образом, полученные экспериментальные результаты указывают на весьма своеобразное поведение природной смеси полимеров. В частности, присутствие в крахмале амилозы и амилопектина не мешает им проявлять свои индивидуальные физико-химические свойства и некоторые из них (энтальпии сгорания и образования) аддитивны. С другой стороны, имеет место взаимное влияние компонентов и отдельные физические переходы в них подавляются, а мольная теплоемкость крахмала не аддитивна относительно АМЛ и АМП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Степаненко Б.Н.* Химия и биохимия углеводов (полисахаридов). М.: Высш. школа, 1978. 250 с.
2. *Урьяш В.Ф., Кокурина Н.Ю., Маслова В.А. и др.* // Вестн. ННГУ. Сер. химия. Нижегор. гос. ун-т. 1998. Вып. 1. С. 165.
3. *Груздева А.Е., Урьяш В.Ф., Карякин Н.В. и др.* // Там же. 2000. Вып. 2. С. 139.
4. *Урьяш В.Ф., Карякин Н.В., Груздева А.Е* // Перспективные материалы. 2001. № 6. С. 61.
5. *Мочалов А.Н., Хлюстова Т.Б., Иоелович М.Я., Кайминь И.Ф.* // Химия древесины. 1982. № 4. С. 66.
6. Методы биохимического исследования растений / Под ред. А.И. Ермакова. Л.: Агропромиздат ЛО, 1987. 430 с.
7. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф.* // ПТЭ. 1985. № 6. С. 195.
8. *Косов В.И., Малышев В.М., Мильнер Г.А. и др.* // Измер. техника. 1985. № 11. С. 56.
9. *Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П. и др.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2414.
10. *Рыбкин Н.Г., Орлова М.П., Баранюк А.К. и др.* // Измер. техника. 1974. № 7. С. 29.
11. *Склянкин А.А., Стрелков П.Г.* // Журн. прикл. механики и техн. физики. 1960. № 2. С. 100.
12. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 2. 434 с.
13. *Кирьянов К.В., Тельной В.И.* // Тр. по химии и хим. технологии: Межвуз. сб. Горьк. гос. ун-т. 1975. Вып. 4. С. 109.
14. *Бартенев Г.М., Сандитов Д.С.* Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986. 238 с.
15. *Гоффман Дж.Д., Вилльямс Г., Пассаглиа Е.* // Переходы и релаксационные явления в полимерах / Составитель Р. Бойер. М.: Мир, 1968. 384 с.
16. *Uryash V.F., Rabinovich I.B., Mochalov A.N., Khlyustova T.B.* // Thermochim. Acta. 1985. V. 93. P. 409.
17. *Мочалов А.Н., Рабинович И.Б., Урьяш В.Ф. и др.* Термодинамика орган. соединений: Межвуз. сб. Горьк. гос. ун-т, 1981. С. 16.
18. *Кайминь И.Ф., Иоелович М.Я.* // Методы исследования целлюлозы / Под ред. В.П. Карливана. Рига: Зинатне, 1981. С. 73.
19. *Лебедев Б.В., Быкова Т.А., Рябков М.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 808.
20. *Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Рябков М.В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 2001. Т. А43. № 3. С. 514.
21. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байклза, Л. Сегала. М.: Мир, 1974. Т. 1. 450 с.
22. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965. Вып. 1. 1970. Вып. 4. Ч. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 805–809

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.74

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗООБРАЗНЫХ МОНОХЛОРИДОВ ЛАНТАНА И ЛАНТАНОИДОВ

© 2004 г. А. Д. Червонный, Н. А. Червонная

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка, Московская обл.

E-mail: chad@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 03.12.2002 г.

Из анализа имеющихся в литературе спектроскопических характеристик монохлоридов и монофторидов редкоземельных элементов проведены оценки молекулярных постоянных LnCl (Ln = La, ..., Lu). На основе этих данных выполнен расчет термодинамических функций – теплоемкости $C_p^\circ(T)$, энтропии $S^\circ(T)$, энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$ для состояния идеального газа в температурном интервале 298.15–3000 K при стандартном давлении $p^\circ = 0.1$ МПа.

В высокотемпературных процессах, реализуемых при получении оптических и других специальных материалов, и в технологии производства и переработки ядерного горючего, а также при разделении лантанидов заметную роль играют газообразные хлориды редкоземельных элементов (РЗЭ). Часто такие процессы протекают в восстановительной среде. В этих условиях среди хлоридсодержащих компонентов газовой фазы могут появляться в заметных количествах молекулы монохлоридов РЗЭ (LnCl, Ln = La, ..., Lu) [1]. Необходимость моделирования кинетики химических реакций в такого рода процессах часто требует использования термодинамических функций (теплоемкости $C_p^\circ(T)$, энтропии $S^\circ(T)$, энтальпии $H^\circ(T)$–$H^\circ(0)$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$) для газообразных монохлоридов РЗЭ.

В настоящее время эти данные отсутствуют, среди опубликованных результатов нами найдены лишь расчеты термодинамических функций для монохлорида лантана [2], выполненные по оцененным молекулярным постоянным. Отсутствие систематических данных по термодинамическим функциям обусловлено, в первую очередь, недостаточным объемом данных по молекулярным постоянным рассматриваемых соединений. В литературе имеется описание спектроскопических исследований лишь двух монохлоридов РЗЭ – YbCl и LuCl [3–10]. Нашей задачей был анализ этих результатов, а также опубликованных молекулярных констант монофторидов РЗЭ для системной оценки молекулярных постоянных монохлоридов РЗЭ с последующим расчетом термодинамических функций этих соединений в состоянии идеального газа при стандартном давлении $p^\circ = 0.1$ МПа.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

Из измерений оптической эмиссии и поглощения получены некоторые молекулярные константы для основного и низколежащих возбужденных состояний монохлорида иттербия. В эмиссионном спектре [3] обнаружены дискретные полосы в области 4500–5800 Å. Анализ этого спектра, ограниченный учетом лишь первых четырех колебательных уровней каждого из состояний, позволил соотнести наблюдаемые спектральные линии с переходами $A^2\Pi_{1/2}$–$X^2\Sigma^+$ (для $X^2\Sigma^+$-состояния $\omega_e = 293.1$ см$^{-1}$ и $\omega_e x_e = 1.34$ см$^{-1}$), $A^2\Pi_{3/2}$–$X^2\Sigma^+$ (для $X^2\Sigma^+$-состояния $\omega_e = 294.1$ см$^{-1}$ и $\omega_e x_e = 1.12$ см$^{-1}$) и $B^2\Sigma^+$–$X^2\Sigma^+$ (для $X^2\Sigma^+$-состояния $\omega_e = 293.0$ см$^{-1}$ и $\omega_e x_e = 2.4$ см$^{-1}$). Впервые энергии возбуждения T_e этих состояний (соответственно 17892.4, 19381.2 и 19940.6 см$^{-1}$) получены позже [4] из анализа спектра хемилюминесценции молекулы YbCl в области 4700–5800 Å. При этом основное состояние $X^2\Sigma^+$ ($T_e = 0$) характеризовалось следующими константами: $\omega_e = 294.24$ см$^{-1}$ и $\omega_e x_e = 0.944$ см$^{-1}$ (соответственно $\Delta G_{1/2} = 290.35$ см$^{-1}$).

Близкие значения энергий возбуждения для переходов $A_2\Pi$–$X^2\Sigma^+$ (17892.1 и 19369.2 см$^{-1}$) получены в [5] при изучении в области 4600–6000 Å молекулярной эмиссии YbCl в микроволновом разряде.

Авторы работы [6] получили спектр испускания YbCl в области 3800–6000 Å при испарении исследуемой молекулы из графитовой печи, избавившись тем самым от маскирующего влияния атомных линий Hg, Cs и Yb, наблюдавшихся в спектре Крамера [5]. При его интерпретации получены молекулярные константы для ряда состояний монохлорида иттербия (табл. 1).

Таблица 1. Молекулярные постоянные для ряда состояний YbCl

Состояние	T_e	ω_e, см$^{-1}$	$\omega_e x_e$, см$^{-1}$
$X^2\Sigma^+$	0	290.0	0.45
$A^2\Pi_{1/2}$	17888.8	311.0	0.45
$A^2\Pi_{3/2}$	19381.9	312.5	0.55
$B^2\Sigma^+$	19939.9	313.5	0.60
$C^2\Pi_{1/2}$	22842.6	296.0	0.36
$C^2\Pi_{3/2}$	23385.5	299.0	1.30
$D^2\Sigma^+$	24460.1		

Относительно недавно появились новые данные, касающиеся молекулярных постоянных YbCl [7–9]. В этих исследованиях получены спектры высокого разрешения для исследуемой молекулы, благодаря чему стал возможным анализ вращательных уровней низших ($v = 0, 1, 2, 3$) колебательных уровней основного электронного состояния. По результатам интерпретации спектров определены такие параметры, как вращательная постоянная B_e (и/или межатомное расстояние R_e), постоянная центробежного растяжения D_e и постоянная колебательно-вращательного взаимодействия α_e, которые для $X^2\Sigma^+$-состояния равны: $B_e = 9.350878 \times 10^{-2}$ см$^{-1}$, $R_e = 2.4883$ Å, $\alpha_e = 3.8541 \times 10^{-4}$ см$^{-1}$, $D_e = 3.8581 \times 10^{-8}$ см$^{-1}$ [7]; $R_e = 2.4882877$ Å [8]; $B_e = 9.35103 \times 10^{-2}$ см$^{-1}$, $\alpha_e = 3.884 \times 10^{-1}$ см$^{-1}$ [9]. При этом Дикинсон и др. [8] в своих анализах спектра отдали предпочтение значениям ω_e и $\omega_e x_e$, найденным в [4]. В работе [7] такие данные не сообщаются. Однако, оценки по соотношениям, связывающим D_e и α_e и колебательные постоянные ω_e и $\omega_e x_e$:

$$D_e = 4B_e^3/\omega_e^2, \quad (1)$$

$$\alpha_e = 6B_e^2\frac{(\omega_e x_e/B_e)^{1/2} - 1}{\omega_e}, \quad (2)$$

приводят к следующим их значениям: $\omega_e = 291.15$ см$^{-1}$ и $\omega_e x_e = 0.92$ см$^{-1}$. Учитывая соотношение

$$\Delta G_{1/2} = \omega_e - 2\omega_e x_e, \quad (3)$$

можно получить, что в этом случае $\Delta G_{1/2} = 289.31$ см$^{-1}$. С другой стороны, если принять во внимание приблизительное соотношение между энергией диссоциации D_0 и колебательными постоянными:

$$D_0 = \omega_e^2/4\omega_e x_e - \omega_e/2, \quad (4)$$

то энергия диссоциации монохлорида иттербия составляет ~23100 см$^{-1}$ (276 кДж/моль).

В работе [9] приводится значение частоты колебания $\Delta G_{1/2}$ для состояния $X^2\Sigma^+$, равное 289.5386 см$^{-1}$. Следовательно, воспользовавшись соотношениями (3) и (4), а также значением D_0, можно прийти к выводу о том, что в этом случае частота колебания и постоянная ангармоничности ($\omega_e = = 291.36$ и $\omega_e x_e = 0.92$ см$^{-1}$) близки к значениям, полученным в [7]. Кроме того, имеются результаты [10] интерпретации эмиссионного спектра в видимой его части для монохлорида лютеция. Наблюдались две системы полос ($T_e = 20844.9$, $\omega_e = 323.0$, $\omega_e x_e = 1.05$ и $T_e = 21828.1$, $\omega_e = 369.3$, $\omega_e x_e = 1.79$ см$^{-1}$), которые соответствуют различным более низким состояниям, вероятно, $^1\Sigma^+$ ($\omega_e = 350.6$, $\omega_e x_e = 0.78$ см$^{-1}$) и $^1\Delta$ ($\omega_e = 386.4$, $\omega_e x_e = 1.76$ см$^{-1}$).

Таким образом, обзор литературы показывает, что для монохлоридов РЗЭ имеется очень ограниченное количество данных по молекулярным постоянным. Следовательно, расчет термодинамических функций всего ряда этих соединений возможен лишь при их оценке.

Для выявления зависимости изменения межатомных расстояний и частоты колебания основного электронного состояния от порядкового номера лантаноида n ($n = 1, \ldots, 15$ для Ln = La, …, Lu) в ряду РЗЭ проанализированы соответствующие литературные данные для монофторидов РЗЭ. Круг этих соединений изучен значительно шире как теоретическими [11, 12], так и экспериментальными [8, 13–23] методами. В оценках использованы экспериментальные и теоретические данные для LaF [13], EuF [12], GdF [12, 17], DyF [20], HoF [21], TmF [20], YbF [8, 23] и LuF [11, 21]. Привлечение расчетных величин связано с тем обстоятельством, что в отличие от ряда ди- и тригалогенидов РЗЭ, для которых характерно монотонное изменение молекулярных постоянных (см., например, [24, 25]), описываемое с хорошей точностью зависимостью вида:

$$P_i = A_i + B_i n + C_i n^2, \quad (5)$$

в ряду моногалогенидов редкоземельных элементов проявляется аномальное поведение соединений европия и иттербия, которое заключается в уменьшении частоты колебания и увеличении межатомного расстояния по сравнению с поведением других членов ряда РЗЭ.

Применение в работах [11, 12, 26] схем расчета, использующих подходы ab initio псевдопотенциалов и DFT (Density Functional Theory), приводит (в частности, для моногалогенидов РЗЭ) к отличиям от экспериментальных величин ω_e на несколько см$^{-1}$. Для межатомного расстояния различие достигает нескольких тысячных долей ангстрема. Следовательно, наряду с экспериментальными данными для других монофторидов РЗЭ, для EuF [12] могут быть рассмотрены расчетные значения молекулярных констант.

В связи с тем, что наблюдаемое среди монофторидов РЗЭ изменение ω_e и R_e в зависимости от

n представляет собой плавную кривую при условии исключения из рассмотрения параметров для CeF, EuF и YbF, оно описано соотношением (5). Такая процедура привела к оценке недостающих параметров для всего ряда монофторидов РЗЭ. Оценка ω_e и R_e монохлоридов РЗЭ проведена, исходя из эмпирического правила, согласно которому, отношение одноименных молекулярных постоянных является константой в пределах ряда подобных соединений. Значение этой константы найдено по экспериментальным данным в парах YbF и YbCl, а также LuF и LuCl. Оцененные таким образом значения ω_e представлены в табл. 2.

Имеющиеся экспериментальные значения $\omega_e x_e$ монофторидов лантаноидов с относительно высокой точностью ложатся на плавную кривую их зависимости от частоты колебания ω_e. Такое поведение молекулярных констант для LnF не является исключительным, аналогичные свойства проявляются, например, среди монофторидов и монохлоридов щелочно-земельных металлов [27]. Поэтому зависимость экспериментальных данных $\omega_e x_e$ от ω_e для LnF описана полиномом (5). По формуле (5) рассчитаны постоянные ангармоничности колебания для всего ряда LnF. Для оценки данного параметра в ряду LnCl учтено, что, согласно выражению (4), отношение постоянных $\omega_e x_e$ монофторидов и монохлоридов РЗЭ прямо пропорционально отношению квадратов частот колебания ω_e и обратно пропорционально энергиям диссоциации D_0. Однако оценка $\omega_e x_e$ для LnCl с учетом этих параметров не представляется возможной вследствие того, что имеющиеся данные [28–30] по энергиям диссоциации как LnCl, так и LnF отрывочны и не согласованы. Второе обстоятельство, которое необходимо учесть, заключается в том, что соотношение (5) (см. выше пример с YbCl) позволяет согласовать экспериментальные значения ω_e и $\omega_e x_e$ при значениях энергий диссоциации, сильно отличающихся от экспериментально найденных. В работе принято, что отношение энергий диссоциации одноименных монохлоридов и монофторидов равно константе, численное значение которой найдено по молекулярным постоянным ω_e и $\omega_e x_e$ YbCl [7] и YbF [23]. Полученные уже с учетом этой константы значения $\omega_e x_e$ для монохлоридов РЗЭ приводятся в табл. 2. Там же даны значения постоянной центробежного растяжения D_e и постоянной колебательно-вращательного взаимодействия α_e, которые рассчитывались по соотношениям (1) и (2).

Таблица 2. Молекулярные постоянные LnCl

Ln	ω_e	$\omega_e x_e$	$\alpha_1 \times 10^4$	$D_e \times 10^8$	r_e(Ln–Cl)
	$см^{-1}$				Å
La	330.5	1.03	3.81309	3.21996	2.496
Ce	334.1	1.05	3.84980	3.22627	2.484
Pr	337.4	1.06	3.88693	3.23785	2.473
Nd	340.4	1.08	3.91688	3.22982	2.461
Pm	343.0	1.09	3.96747	3.26556	2.449
Sm	345.4	1.10	3.96703	3.22309	2.440
Eu	285.1	0.91	3.67408	3.46049	2.568
Gd	349.1	1.12	4.01473	3.23290	2.420
Tb	350.5	1.13	4.05267	3.26058	2.411
Dy	351.6	1.14	4.06641	3.26585	2.403
Ho	352.3	1.14	4.09405	3.30068	2.394
Er	352.8	1.14	4.12593	3.33334	2.386
Tm	352.9	1.14	4.14426	3.37310	2.379
Yb	291.15	0.92	3.80031	3.74102	2.488
Lu	352.1	1.14	4.16274	3.43050	2.367

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

На основе молекулярных постоянных, приведенных в табл. 2, выполнен расчет термодинамических функций – теплоемкости $C_p^\circ(T)$, энтропии $S^\circ(T)$, энтальпии $H^\circ(T)–H^\circ(0)$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$ для состояния идеального газа при стандартном давлении $p^\circ = 0.1$ МПа. Использовалось приближение модели "жесткий ротатор – гармонический осциллятор" с дополнительным учетом вклада ангармоничности колебания (по методу Майера и Гепперт–Майер [31]) и поправки на центробежное растяжение по соотношениям, полученным для линейных молекул [32]. При расчете электронной составляющей термодинамических функций использовалось предположение о том, что она с приемлемой точностью определяется энергией электронных состояний газообразного иона Ln^+, так как центрированные на атоме металла $4f$- и $5d$-орбитали очень компактны и существенным образом не перекрываются с орбиталями лиганда. В связи с тем, что расчет термодинамических функций проведен в интервале температур 298.15–3000 K, учитывались уровни энергий, не превышающие 10000 $см^{-1}$ с соответствующими статистическими весами по данным [33].

Результаты даны в табл. 3 в виде коэффициентов уравнения [27]

$$\Phi^\circ(T),\ (Дж\ K^{-1}\ моль^{-1}) = \\ = A + B\ln x + Cx^{-2} + Dx^{-1} + Ex + Fx^2 + Gx^3 \quad (6)$$

(где $x = T \times 10^{-4}$, T = 298.15, ..., 3000 K), аппроксимирующего приведенную энергию Гиббса с высокой точностью. Все остальные функции могут быть легко воспроизведены из приводимых в ра-

Таблица 3. Коэффициенты аппроксимирующего уравнения (6) LnCl

Ln	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
La	410.42703	61.16679	−0.01091	1.49786	−65.29352	24.91581	30.53155
Ce	359.13556	42.45894	−0.00755	0.88816	149.95979	−300.92762	262.86082
Pr	360.52025	36.27806	0.00047	0.06467	56.38166	7.24484	−70.13569
Nd	370.1280	41.07124	−0.00129	0.31874	43.42372	−29.17719	−7.50244
Pm	370.05831	42.78049	−0.00197	0.40353	63.25705	−133.08283	113.61871
Sm	374.19247	45.94763	−0.00263	0.47316	65.26722	182.40407	188.32754
Eu	357.42941	35.89857	−0.00135	0.21317	53.78304	−115.32838	113.35149
Gd	371.78787	39.32486	0.00126	0.02722	32.50529	−9.52842	−30.55282
Tb	335.43046	25.73800	0.00315	−0.29463	132.6446	−109.57148	−3.33553
Dy	396.74086	47.61387	−0.00273	0.56532	−74.93604	170.85147	−158.29584
Ho	395.22725	46.53595	−0.00180	0.45864	−71.75839	150.02422	128.37605
Er	385.64503	42.78517	−0.00050	0.25888	−50.28222	124.64447	−115.55854
Tm	369.39964	38.09613	−0.00018	0.12569	−2.98787	8.29659	−0.04489
Yb	352.86915	37.34118	−0.00054	0.16926	3.63769	−0.86328	0.84191
Lu	344.64365	37.26289	−0.00076	0.20053	3.62358	−1.88527	1.68896

боте данных с использованием известных расчетных соотношений [27, 31].

Ранее [34] выполнены расчеты молекулярных электронных состояний LnX (Ln–Ce, ..., Yb и X–F, Cl, Br, I) с привлечением теории поля лигандов, в результате чего получены энергетические уровни и их статистические веса для свободного иона Ln^+, возмущенного полем лиганда X^-. С использованием этих данных мы рассчитали электронную составляющую в приведенной энергии Гиббса $\Phi°(T)$ и сравнили ее с полученной при использовании энергий электронных состояний Ln^+ [33]. Выяснилось, что для ряда монохлоридов РЗЭ эти различия достаточно велики. В частности, в интервале температур от 1000 до 2000 K для таких соединений как GdCl, TbCl и DyCl различие достигает 7.5 Дж K^{-1} $моль^{-1}$, для CeCl и HoCl – меньше 5 Дж K^{-1} $моль^{-1}$, в остальных случаях – меньше 2.5 Дж K^{-1} $моль^{-1}$.

Пока что мы не имеем достаточных оснований для того, чтобы отдать предпочтение первому или второму методу расчета вклада возбужденных электронных состояний. Однако с учетом того, что для ди- и трихлоридов РЗЭ нами были использованы уровни энергии ионов Ln^{2+} и Ln^{3+} [24, 25], в настоящее время представляется более последовательным использование аналогичного подхода и при расчетах термодинамических функций монохлоридов.

Авторы выражают благодарность Л.Н. Горохову и В.К. Грязнову за полезные дискуссии по существу работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Червонный А.Д.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. С. 1144.
2. *Краснов К.С., Данилова Т.Г.* // Теплофизика высоких температур. 1969. Т. 7. С. 1213.
3. *Gatterer A., Piccardi G., Vincenzi F.* // Ricerche Spettroscopiche Lab. Astrofis. Specola Vaticana. 1942. V. 1. P. 181.
4. *Lee H.U., Zare R.N.* // J. Mol. Spectroscopy. 1977. V. 64. P. 233.
5. *Kramer J.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 5370.
6. *Uttam K.N., Gopal R., Joshi M.M.* // J. Mol. Spectroscopy. 1997. V. 185. P. 8.
7. *Melville T.C., Coxon J.A., Linton C.* // Ibid. 2000. V. 200. P. 229.
8. *Dickinson C.S., Coxon J.A., Walker N.R., Gery M.C.L.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 6979.
9. *Linton C., Adam A.G.* // J. Mol. Spectroscopy. 2001. V. 206. P. 161.
10. *Kramer J.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 2601.
11. *Hong G., Dolg M., Li L.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 334. P. 396.
12. *Cao X.Y., Liu W.J., Dolg M.* // Sci. in China. Series B. Chemistry. 2002. V. 45. P. 91.
13. *Bernard A., Effantin C., d'Incan J., Vergès J.* // J. Mol. Spectroscopy. 2000. V. 202. P. 163.
14. *Azuma Y., Childs W.J., Menningen K.L.* // Ibid. 1991. V. 145. P. 413.
15. *Bloch J.C., McCarthy M.C., Field R.W., Kaledin L.A.* // Ibid. 1996. V. 177. P. 251.
16. *Гурвич Л.В., Дмитриев Ю.Н., Каледин Л.А. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1989. Т. 53. С. 1731.
17. *Kaledin L.A., Bloch J.C., McCarthy M.C. et al.* // J. Mol. Spectroscopy. 1996. V. 176. P. 148.

18. *Kaledin L.A., Bloch J.C., McCarthy M.C. et al.* // Mol. Phys. 1994. V. 83. P. 881.
19. *McCarthy M.C., Bloch J.C., Field R.W., Kaledin L.A.* // J. Mol. Spectroscopy. 1996. V. 179. P. 253.
20. *Kaledin L.A., Holbrook R.T., Kunc J.A.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 83(7). P. 3499.
21. NIST Chemistry WebBook on the site: http:// webbook.nist.gov
22. *Dunfield K.L., Linton C., Clarke T.E. et al.* // J. Mol. Spectroscopy. 1995. V. 174. P. 433.
23. *Uttam K.N., Joshi M.M.* // Ibid. 1995. V. 174. P. 290.
24. *Червонный А.Д., Червонная Н.А.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4.
25. *Червонный А.Д., Червонная Н.А.* // Там же. 2004. Т. 78. № 3.
26. *Dolg M., Stoll H.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. V. 22 / Ed. by K.A. Gschneider (Jr.), L. Eyring. N. Y. etc.: Elsevier Sci., 1996.
27. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1978. Т. 1. Кн. 1.
28. *Червонный А.Д.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. С. 1308.
29. *Сапегин А.М.* Процессы ионизации и термохимические свойства хлоридов редкоземельных элементов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1984.
30. *Kaledin L.A., Heaven M.C., Field R.W.* // J. Mol. Spectroscopy. 1999. V. 193. P. 285.
31. *Глушко В.П., Гурвич Л.В., Хачкурузов Г.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 1.
32. *McDowell R.S.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 526.
33. *Martin W.C., Zalubas R., Hagan L.* Atomic Energy Levels. The Rare-Earth Elements. NSRDS NBS60. National Bureau of Standards. Washington, 1978.
34. *Kaledin A.L., Heaven M.C., Field R.W., Kaledin L.A.* // J. Mol. Spectroscopy. 1996. V. 179. P. 310.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 810–813

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ D,L-α-АЛАНИЛ-D,L-АСПАРАГИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ДИССОЦИАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2004 г. Г. Г. Горболетова, Л. А. Кочергина

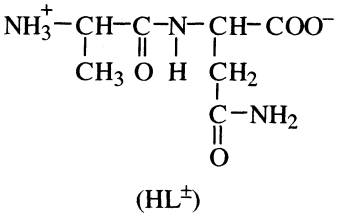
Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 10.04.2003 г.

Определены тепловые эффекты растворения кристаллического D,L-α-аланил-D,L-аспарагина в воде и в растворах гидроксида калия при 298.15 K прямым калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования D,L-α-аланил-D,L-аспарагина и продуктов его диссоциации в водном растворе.

Число литературных данных по стандартным термодинамическим характеристикам образования водных растворов дипептидов в настоящее время довольно ограничено, несмотря на важное биологическое значение этих лигандов.

Величин стандартных энтальпий образования D,L-α-аланил-D,L-аспарагина:



$(HL^{\pm})$

и продуктов его диссоциации в водном растворе в литературе не найдено. С целью их определения были измерены тепловые эффекты растворения дипептида в воде и в водных растворах KOH при 298.15 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

D,L-α-аланил-D,L-аспарагин марки "хроматографически чистый" фирмы "Reanal" (Венгрия) использовали без дополнительной очистки. Перед взятием навески дипептид высушивали до постоянной массы при 343 K. Бескарбонатную щелочь готовили по методике [1].

Измеряли тепловые эффекты растворения кристаллического D,L-α-аланил-D,L-аспарагина в воде и в растворах гидроксида калия. Измерения теплот растворения проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [2]. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости со-

Таблица 1. Тепловые эффекты растворения D,L-α-аланил-D,L-аспарагина в воде при 298.15 K (Дж/моль)

p, г	$m \times 10^3$	β	$\Delta_{sol}H$	p, г	$m \times 10^3$	β	$\Delta_{sol}H$
0.00980	1.107	50100	16800	0.02480	2.801	19800	16410
0.00985	1.113	49900	16740	0.03290	3.716	14900	16250
0.00990	1.118	49600	16590	0.03290	3.716	14900	16330
0.01630	1.841	30100	16610	0.03300	3.727	14900	16190
0.01630	1.841	30100	16630	0.04905	5.540	10000	16060
0.01640	1.852	30000	16520	0.04905	5.540	10000	15960
0.02465	2.784	19900	16430	0.04915	5.552	10000	16140
0.02475	2.796	19800	16340				

Обозначения: p – навеска пептида, m – моляльность раствора $HL^{\pm}$, β – разведение (число молей H_2O на 1 моль $HL^{\pm}$).

Таблица 2. Тепловые эффекты растворения D,L-α-аланил-D,L-аспарагина в растворе KOH(I – 0.0057, II – 0.0144, III – 0.0307 моль/л) при 298.15 K ($\Delta_{sol}H$, Дж/моль)

p, г	I	p, г	II	p, г	III
0.02450	4550	0.06395	4650	0.13575	4850
0.02505	4370	0.06400	4880	0.13585	4780
0.02515	4470	0.06405	4740	0.13590	4650
Среднее	4460 ± 220		4760 ± 290		4760 ± 260

ставлял 40.02 мл. Навеску пептида взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 5×10^{-5} г. Экспериментальные данные представлены в табл. 1 и 2. Для расчета доверительного интервала среднего значения ΔH из трех-четырех параллельных опытов критерий Стьюдента был взят при доверительной вероятности 0.95. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы RRSU [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс растворения D,L-α-аланил-D,L-аспарагина в воде можно представить схемой:

$$HL^{\pm}(к) + nH_2O = HL^{\pm}(р\text{-}р, nH_2O). \quad (1)$$

Стандартные энтальпии образования D,L-α-аланил-D,L-аспарагина при различных разведениях рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_f H^\circ(HL^{\pm}, р\text{-}р, nH_2O, 298.15\ K) = \\ = \Delta_f H^\circ(HL^{\pm}, к, 298.15\ K) + \\ + \Delta_{sol} H(HL^{\pm}, к, 298.15\ K), \quad (2)$$

где $\Delta_f H^\circ(HL^{\pm}, к, 298.15\ K)$ – стандартная энтальпия образования кристаллического D,L-α-аланил-D,L-аспарагина [4] (табл. 3); $\Delta_{sol}H(HL^{\pm}, к, 298.15\ K)$ – теплота растворения пептида в воде (табл. 1). Результаты расчета приведены в табл. 3.

Энтальпии образования цвиттер-иона D,L-α-аланил-D,L-аспарагина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при конечном разведении находили по уравнению:

$$\Delta_f H^\circ(HL^{\pm}, р\text{-}р, nH_2O, гип.\ недисс., 298.15\ K) = \\ = \Delta_f H^\circ(HL^{\pm}, р\text{-}р, nH_2O, 298.15\ K) - \\ - \alpha(H_2L^+)\Delta_{ass} H^\circ(HL^{\pm}) + \alpha(L^-)\Delta_{ass} H^\circ(L^-), \quad (3)$$

где $\alpha(H_2L^+)$ и $\alpha(L^-)$ – доли частиц H_2L^+ и L^- соответственно; $\Delta_{ass}H(HL^{\pm})$ и $\Delta_{ass}H(L^-)$ – тепловые эффекты протонирования частиц $HL^{\pm}$ и L^- соответственно [5]. Расчет равновесного состава растворов по программе RRSU показал, что доля цвиттер-иона была не менее 99.9%, а суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (3) не превышал 0.1 кДж/моль и практически не изменялся в серии опытов.

Стандартную энтальпию образования пептида в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по уравнению (3), на нулевое значение моляльности раствора. Точки удовлетворительно укладываются на прямую.

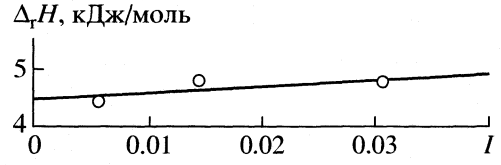
В результаты по МНК найдена величина $\Delta_f H^\circ(D,L\text{-}\alpha\text{-}Ala\text{-}D,L\text{-}AsnH^{\pm}, р\text{-}р\ H_2O, гип.\ недисс., 298.15\ K) = -1025.5 \pm 4.4\ (\pm 0.27)$ кДж/моль.

Суммарная погрешность экстраполяции и калориметрического определения энтальпии растворения не превышала ±0.27 кДж/моль (указана в скобках). Погрешность энтальпии образования пептида в стандартном растворе практически целиком определяется, как видно, погрешностью

Таблица 3. Стандартные энтальпии образования D,L-α-аланил-D,L-аспарагина и продуктов его диссоциации в водном растворе

Частица	Состояние	$-\Delta_f H^\circ(298.15\ K) \pm 4.4$ кДж/моль
$HL^{\pm}$	к	1042.25
	р-р, 10000 H_2O	1026.2 (0.22)
	р-р, 50000 H_2O	1025.5 (0.27)
	р-р, H_2O, гип. недисс.	1025.7 (0.27)
H_2L^+	р-р, H_2O	1025.1 (0.27)
L^-		982.0 (0.27)

Примечание. В скобках, как обычно [7], приведена суммарная погрешность экстраполяции и калориметрического определения энтальпий растворения.



Графическое определение теплового эффекта растворения D,L-α-Ala-D,L-AsnH$^{\pm}$(к) в растворе KOH при бесконечном разведении.

энтальпии образования кристаллического соединения.

Стандартная энтальпия образования частицы L^- в водном растворе была рассчитана по теплотам растворения кристаллического пептида в растворах KOH (табл. 2). Процесс растворения D,L-α-аланил-D,L-аспарагина в растворе KOH можно представить схемой:

$$HL^{\pm}(к) + OH^-(р\text{-}р, nH_2O) = L^-(р\text{-}р, nH_2O) + H_2O(ж). \quad (4)$$

Количество щелочи не менее, чем в 2 раза, превышало стехиометрическое соотношение по реакции (4). Расчет равновесного состава растворов показал, что полнота протекания данной реакции составляла 99.9%.

Тепловые эффекты растворения пептида в растворе KOH при нулевой ионной силе находили по уравнению с одним индивидуальным параметром [6]:

$$\Delta H - \Delta Z^2\Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (5)$$

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

Поскольку в реакции (4) $\Delta z^2 = 0$, уравнение (5) принимает вид:

$$\Delta_r H_4 = \Delta_r H_4^\circ + iI. \quad (6)$$

Результаты графической экстраполяции представлены на рисунке. По МНК получили $\Delta_r H_4^\circ$ (D,L-α-Ala-D,L-Asn) = 4.45 ± 0.26 кДж/моль. Используя полученные величины $\Delta_r H_4^\circ$ и значения $\Delta_f H^\circ$(OH-, р-р H_2O, 298.15 K), $\Delta_f H^\circ$(H_2O, ж, 298.15 K), приведенные в справочнике [7], рассчитали стандартную энтальпию образования аниона пептида по уравнению:

$$\Delta_f H^\circ(L^-, р\text{-}р, H_2O, 298.15\ K) = \Delta_f H^\circ(HL^{\pm}, к, 298.15\ K) + \Delta_f H^\circ(OH^-, р\text{-}р, H_2O, 298.15\ K) + \Delta_r H_4^\circ - \Delta_f H^\circ(H_2O, ж, 298.15\ K). \quad (7)$$

После подстановки численных значений получили

$$\Delta_f H^\circ(D,L\text{-}\alpha\text{-}Ala\text{-}D,L\text{-}Asn^-, р\text{-}р, H_2O, 298.15\ K) = -1042.25 - 230.04 + 4.45 + 285.83 = -982.0 \pm 4.4\ (\pm 0.26)\ кДж/моль.$$

Результаты расчета стандартной энтальпии образования аниона пептида представлены также в табл. 3. В скобках указана погрешность стандартной энтальпии растворения пептида в бесконечно разбавленном растворе KOH. Полученную величину использовали для определения стандартной энтальпии образований цвиттер-иона $HL^{\pm}$ по уравнению:

$$\Delta_f H^\circ(HL^{\pm}, р\text{-}р, H_2O, гип.\ недисс., 298.15\ K) = \Delta_f H^\circ(L^-, р\text{-}р, H_2O, 298.15\ K) - \Delta_{dis} H^\circ(HL^{\pm}, 298.15\ K), \quad (8)$$

где $\Delta_{dis} H^\circ(HL^{\pm}, 298.15\ K)$ – тепловой эффект диссоциации цвиттер-иона [5]. В результате расчета получили $\Delta_f H^\circ$(D,L-α-Ala-D,L-AsnH$^{\pm}$, р-р, H_2O, гип. недисс., 298.15 K) = –982.0–43.88 = –1025.9 ± ± 4.4 кДж/моль.

Стандартная энтальпия образования цвиттер-иона D,L-α-аланил-D,L-аспарагина удовлетворительно согласуется с полученной на основании экспериментальных данных по теплотам растворения пептида в воде. В качестве наиболее вероятной была принята средневзвешенная величина по результатам двух независимых определений (табл. 3).

Стандартную энтальпию образования частицы H_2L^+ рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_f H^\circ(H_2L^+, р\text{-}р, H_2O, гип.\ недисс., 298.15\ K) = \Delta_f H^\circ(HL^{\pm}, р\text{-}р, H_2O, гип.\ недисс., 298.15\ K) - \Delta_{dis} H^\circ(H_2L^+, 298.15\ K). \quad (9)$$

В результате расчета получили $\Delta_f H^\circ$(D,L-α-Ala-D,L-AsnH$_2^+$, р–р, H_2O, гип. недисс., 298.15 K) = = –1025.7 + 0.56 = –1025.1 ± 4.4 кДж/моль.

Значения стандартных энтальпий образования D,L-α-аланил-D,L-аспарагина и продуктов его диссоциации в водном растворе (табл. 3) получены впервые. Они являются ключевыми величи-

нами в термохимии пептида, открывают возможности проведения различных термодинамических расчетов в его растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
2. *Черников В.В.* Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиянтарной, 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой, этаноламин-N,N-диметиленфосфоновой кислот. Дис. … канд. хим. наук. Иваново.: ИХТИ, 1988. 161 с.
3. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1995. С. 219.
4. *Волков А.В., Закиров Д.Р.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 4. С. 752.
5. *Васильев В.П., Горболетова Г.Г., Кочергина Л.А.* // Там же. 2001. Т. 75. № 12. С. 2180.
6. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 200, 313.
7. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1965. Т. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 814–818

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.632

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ

© 2004 г. З. И. Зарипов, С. А. Бурцев, С. А. Булаев, Г. Х. Мухамедзянов

Казанский государственный технологический университет

E-mail: zufarz@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2003 г.

Измерены в теплопроводящем калориметре значения изобарной теплоемкости, температуропроводности водных растворов солей щелочных металлов при 298–348 K в диапазоне давлений от 0.098 до 147 МПа. Предложены обобщенные зависимости для определения теплоемкости, температуропроводности и теплопроводности.

Исследованию теплофизических свойств водных растворов солей щелочных металлов посвящено значительное количество работ. Наиболее исследованы в широкой области изменения параметров состояния такие свойства как плотность ρ и коэффициент теплопроводности λ [1, 2]. Практически отсутствуют сведения по теплоемкости и температуропроводности для большинства водных растворов солей щелочных металлов при высоких давлениях, за исключением экспериментальных и расчетных данных [3–5].

Цель работы – исследование комплекса свойств: изобарной теплоемкости (C_p) и температуропроводности (a) водных растворов солей щелочных металлов LiCl, NaCl, KCl и KBr в интервале изменения концентраций от 1.5% до 25%, температур – от 298 K до 348 K при давлениях (p) до 147 МПа. Основные физико-химические свойства исследованных растворов приведены в табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполнены на модернизированной установке, реализующей метод теплопроводящего калориметра с автоматическим сбором и обработкой информации [6, 7]. Отличие данной установки от [8] заключается в конструкции микрокалориметра и микрокалориметрических элементов, а также в возможности одновременного измерения комплекса C_p и a в одной измерительной ячейке, подобной [8].

Методика измерений изобарной теплоемкости и температуропроводности

Расчетная формула метода измерения теплоемкости имеет вид [6]

$$C_p = \frac{C_p' m'}{m_x} - \frac{Q_x - Q'}{Q'' - Q'} \frac{C_p' m' - C_p'' m''}{m_x}, \qquad (1)$$

где C_p', C_p'', C_p – изобарные теплоемкости эталонных и исследуемой жидкостей, кДж/(кг K); m', m''

Таблица 1. Физико-химические свойства исследованных водных растворов солей щелочных металлов

Соль	c, %	n_D^{20}	ρ_4^{25}, кг/м^3	T, K	p, МПа
LiCl	6	1.3478	1031.1	298	0.098–147
LiCl	15	1.3634	1084.8	298, 323	0.098–147
LiCl	25	1.3858	1144.7	298, 323	0.098–147
NaCl	1.5	1.3358	1007.8	298	0.098–147
NaCl	6	1.3421	1042.1	323	0.098–147
KCl	1.5	1.3346	1002.4	298	0.098–98
KCl	15	1.3534	1098.8	298	0.098–147
KCl	25	1.3677	1183.1	298	0.098–147
KBr	6	1.3398	1048.8	298	0.098–122
KBr	15	1.3512	1113.1	298–348	0.098–147
KBr	25	1.3658	1220.2	298–348	0.098–147

Обозначения: c – концентрация соли, n_D^{20} – показатель преломления, T и p – исследованный интервал параметров T и p соответственно.

и m_x – массы эталонных и исследуемой жидкостей, кг; Q', Q'' и Q_x – площади термограмм, пропорциональные тепловым потокам, полученные для различных масс эталонных и исследуемой жидкостей.

Определение теплоемкости по (1) требует проведения измерений эталонной жидкости с двумя различными массами m' и m'' и массой m_x исследуемой жидкости. В данной работе в качестве эталонной жидкости выбрана дистиллированная вода. Формула (1) применяется при определении теплоемкости жидкостей при атмосферном давлении в интервале температур от 298 K до 363 K. При исследованиях в области высоких давлений используется относительный вариант измерений изобарной теплоемкости C_p и температуропроводности a в виде [7]

$$C_p = C_{p_0}\frac{Q_p}{Q_{p_0}}\frac{m_{p_0}}{m_p}, \quad (2)$$

$$a_p = a_{p_0}\frac{Q_p}{Q_{p_0}}\left(\frac{R_p}{R_{p_0}}\right)^2\frac{\rho_p}{\rho_{p_0}}, \quad (3)$$

где C_p и C_{p_0}, m_p и m_{p_0}, Q_p и Q_{p_0}, a_p и a_{p_0}, ρ_p и ρ_{p_0}, R_p и R_{p_0} – изобарные теплоемкости, массы, площади термограмм, температуропроводности, плотности исследуемой жидкости, внутренние радиусы измерительной ячейки соответственно при давлении p и атмосферном давлении p_0. Для получения значений a_p по (3) достаточно применить методику измерения C_p [6, 8], поскольку площади термограмм Q_p, Q_{p_0}, входящие в (2) и (3), получены для одной и той же жидкости при давлении p и p_0. При измерениях величин C_p и a тепловой поток создается за счет поверхностного нагрева термоэлектрической батареи эффектом Пельтье.

Методика одновременного измерения изобарной теплоемкости и температуропроводности опробована на эталонной жидкости–воде (n_D^{20} = 1.3329, ρ_4^{25} = 997.1 кг/м^3) при $p < 100$ МПа и температурах 298 K, 323 K и 348 K. В дальнейшем эта вода использовалась для приготовления растворов солей щелочных металлов. В табл. 2 проведены сравнения полученных результатов с данными, приведенными в [9]. Литературные значения температуропроводности (a^*) рассчитаны по справочным данным C_p, ρ, λ [9]. Расхождения по изобарной теплоемкости не превышают ±1%, по температуропроводности ±1.2% во всем интервале изменения температур и давлений. Доверительные границы общей погрешности измерения (p = 0.95) изобарной теплоемкости и температуропроводности менее 2%.

Таблица 2. Сравнение изобарной теплоемкости (C_p) и температуропроводности (a) воды при различных температурах (T) и давлениях (p)

p, МПа	C_p, кДж/(кг K)	ΔC_p, %	$a \times 10^7$, м^2/с	Δa, %
		T = 298 K		
0.098	4.183 (4.180)	0.07	1.457 (1.459)	–0.11
39.2	4.119 (4.080)	0.95	1.503 (1.511)	–0.5
98	3.963 (3.981)	–0.45	1.597 (1.578)	1.19
		T = 323 K		
0.098	4.175 (4.174)	0.02	1.563 (1.557)	0.38
49	4.067 (4.082)	–0.37	1.625 (1.618)	0.43
68.6	4.025 (4.053)	–0.69	1.657 (1.642)	0.91
98	3.991 (4.011)	–0.50	1.679 (1.671)	0.41
		T = 348 K		
0.098	4.192 (4.191)	0.02	1.632 (1.633)	–0.07
49	4.130 (4.099)	0.75	1.690 (1.696)	–0.36
98	4.014 (4.026)	–0.29	1.768 (1.751)	0.95

Обозначения: $\Delta C_p = (C_p - C_p^*)/C_p$, $\Delta a = (a - a^*)/a$, где C_p^* и a^* – данные [9]. В скобках приведены данные работы [9].

Результаты экспериментальных исследований комплекса свойств (изобарной теплоемкости и температуропроводности) водных растворов солей в интервале температур от 298 до 348 K и давлений от 0.098 до 147 МПа приведены в табл. 3–5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений теплоемкости, температуропроводности для всех исследованных растворов отличаются при атмосферном давлении от данных [10] в пределах ±1%. Сравнение теплоемкости водного раствора NaCl с данными [4, 5] показали отклонение в пределах ошибки измерений.

Полученный характер изменения теплоемкости, температуропроводности от давления, температуры и концентрации аналогичен для всех исследованных водных растворов солей. С увеличением давления $(\partial C_p/\partial p)_T$ уменьшается более значительно в области малых концентраций для различных температур. При этом теплоемкость водных растворов солей закономерно уменьшается с ростом молекулярной массы соли.

Таблица 3. Изобарная теплоемкость (C_p, кДж/(кг K)) и температуропроводность (a, м^2/с) водного раствора KBr при различных концентрациях (c, мас. %) в зависимости от давления и температуры

p, МПа	C_p	$a \times 10^7$	C_p	$a \times 10^7$	C_p	$a \times 10^7$
	c = 6, 298 K		c = 15, 298 K		c = 25, 298 K	
0.098	3.901	1.471	3.463	1.474	3.232	1.387
49.0	3.794	1.538	3.387	1.528	3.206	1.426
98.0	3.754	1.583	3.349	1.566	3.154	1.441
122.5	3.756	1.600	3.369	1.568	3.171	1.456
147.0	–		3.337	1.576	3.142	1.484

p, МПа	C_p	$a \times 10^7$	C_p	$a \times 10^7$	C_p	$a \times 10^7$	C_p	$a \times 10^7$
	c = 15, 323 K		c = 25, 325 K		c = 15, 348 K		c = 25, 348 K	
0.098	3.468	1.484	3.059	1.567	3.427	1.680	2.975	1.702
49.0	3.381	1.646	2.961	1.646	3.352	1.747	2.946	1.745
98.0	3.342	1.667	2.952	1.670	3.321	1.778	2.910	1.800
122.5	3.309	1.704	2.927	1.706	3.280	1.824	2.886	1.816
147.0	3.314	1.727	2.927	1.708	3.221	1.871	2.892	1.835

Таблица 4. Изобарная теплоемкость (C_p, кДж/(кг K)) и температуропроводность (a, м^2/с) водных растворов солей щелочных металлов при различных концентрациях (c, мас. %) в зависимости от давления и температуры

p, МПа	C_p	$a \times 10^7$	C_p	$a \times 10^7$	C_p	$a \times 10^7$	C_p	$a \times 10^7$	C_p	$a \times 10^7$
	H_2O–KCl						H_2O–NaCl			
	c = 1.5, 298 K		c = 15, 298 K		c = 25, 298 K		c = 1.5, 298 K		c = 6, 323 K	
0.098	4.100	1.462	3.536	1.471	3.299	1.408	4.097	1.459	3.901	1.579
49.0	3.938	1.543	3.453	1.537	3.186	1.479	3.947	1.548	3.856	1.624
98.0	3.874	1.626	3.412	1.591	3.147	1.534	3.854	1.611	3.774	1.687
147.0	–	–	3.403	1.636	3.152	1.537	3.771	1.677	3.762	1.718

Таблица 5. Изобарная теплоемкость (C_p, кДж/(кг K)) и температуропроводность (a, м^2/с) водного раствора LiCl при различных концентрациях (c, мас. %) в зависимости от давления и температуры

p, МПа	C_p	$a \times 10^7$	C_p	$a \times 10^7$	C_p	$a \times 10^7$	C_p	$a \times 10^7$	C_p	$a \times 10^7$
	c = 6, 298 K		c = 15, 298 K		c = 25, 298 K		c = 15, 323 K		c = 25, 323 K	
0.098	3.894	1.474	3.494	1.523	3.087	1.571	3.462	1.616	3.103	1.645
49.0	3.772	1.536	3.451	1.572	3.040	1.621	3.432	1.648	3.049	1.694
98.0	3.721	1.567	3.406	1.615	3.029	1.647	3.334	1.714	3.043	1.718
147.0	3.716	1.603	3.350	1.660	2.969	1.695	3.313	1.735	2.985	1.761

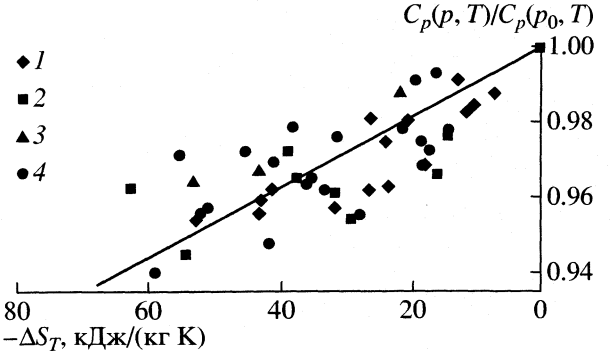


Рис. 1. Относительное изменение теплоемкости водных растворов солей щелочных металлов LiCl (*1*), NaCl (*2*), KCl (*3*), KBr (*4*) при различных температурах и давлениях в зависимости от ΔS_T.

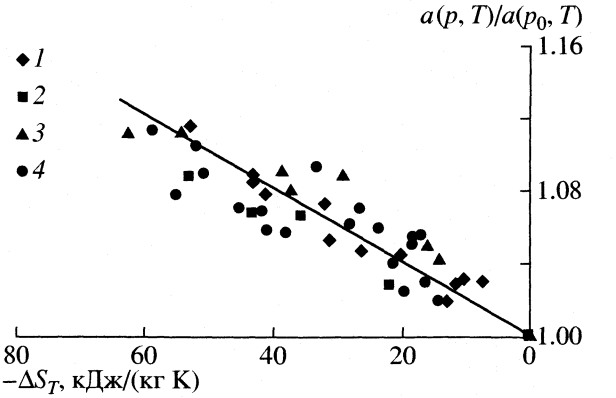


Рис. 2. Относительное изменение температуропроводности водных растворов солей щелочных металлов при различных температурах и давлениях в зависимости от ΔS_T. Обозначения см. рис. 1.

Используя ранее полученные соотношения [6, 11] для обобщения экспериментальных данных по теплофизическим свойствам органических жидкостей получены единые зависимости для C_p и a (рис. 1, 2) в виде

$$C_p(p, T) = C_p(p_0, T)(1 + A\Delta S_T/R), \quad (4)$$

$$a(p, T) = a(p_0, T)(1 + B\Delta S_T/R), \quad (5)$$

где $\Delta S_T = -\int_{p_0}^{p} (\partial v/\partial T)_p dp$ – изотермическое изменение энтропии (кДж/(кг K)) в интервале давлений от атмосферного p_0 до p и температуре T; $C_p(p, T)$ и $C_p(p_0, T)$ – изобарная теплоемкость (кДж/(кг K)) при давлении p и p_0 и соответственно температуре T; $a(p, T)$ и $a(p_0, T)$ – температуропроводность ($м^2/с$) при давлении p и p_0 соответственно и температуре T; R – газовая постоянная, кДж/(кг K); A и B – константы уравнений.

Погрешности расчета по выражениям (4), (5) не превышают ±2.5%. Для определения теплоемкости $C_p(p, T)$ и $a(p, T)$ необходимо располагать данными по теплоемкости и температуропроводности при атмосферном давлении $C_p(p_0, T)$, $a(p_0, T)$, значениями удельного объема $v = f(p, T)$. Уравнения (4), (5) можно использовать для расчета и прогнозирования теплоемкости и температуропроводности водных растворов солей щелочных металлов.

На основе полученного экспериментального материала с использованием данных по плотности [1] рассчитаны значения коэффициентов теплопроводности водных растворов солей. Расчетные значения λ обобщены зависимостью вида [11]

$$\lambda(p, T) - \lambda(p_0, T) = C\Delta S_T/R, \quad (6)$$

где $\lambda(p, T)$ и $\lambda(p_0, T)$ – теплопроводность (Вт/(м K)) при давлении p и p_0 соответственно и температуре T; C – константа уравнения (6). Сравнение значений коэффициентов теплопроводности по (6) с данными [2] показало вполне удовлетворительное согласие. В табл. 6 для примера приведены расчет-

Таблица 6. Сравнение расчетных и литературных значений коэффициентов теплопроводности (λ, Вт/(м K)) водного раствора NaCl при различных концентрациях (c) в зависимости от давления (p, МПа) и температуры (T, K)

c, мас. %	T, K	$\lambda \times 10^3$ (6)	$\lambda \times 10^3$ [2]	$\lambda \times 10^3$ (6)	$\lambda \times 10^3$ [2]	$\lambda \times 10^3$ (6)	$\lambda \times 10^3$ [2]
		$p = 20$		$p = 60$		$p = 100$	
5.52	293	599	602	609	620	621	635
5.52	373	687	683	713	704	740	725
10.47	293	595	597	606	614	617	630
10.47	373	679	676	703	699	726	718
14.92	293	607	591	618	608	630	622
14.92	373	673	670	696	690	718	710

ные и литературные данные [2] по λ водного раствора NaCl. Расхождения между расчетными и литературными данными не превышают ±3%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Федоров Н.К., Заремба В.И.* Объемные свойства водных растворов галогенидов щелочных металлов при высоких параметрах состояния. М.: Изд-во стандартов, 1983. 24 с.
2. *Магомедов У.Б.* // ТВТ. 1993. Т. 31. № 3. С. 505.
3. *Liphard K.G., Jost A., Schneider G.M.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 6. P. 547.
4. *Пучков Л.В., Стяжкин П.С., Федоров М.К.* // ЖПХ. 1976. Т. 49. № 6. С. 1232.
5. *Chen-Tung Chen A.* // J. Chem. and Eng. Data.1982. V. 27. № 3. P. 356.
6. *Зарипов З.И.* Экспериментальные исследования изобарной теплоемкости полиэтилен- и полипропиленгликолей в интервале температур от 298 K до 363 K и давлениях до 150 МПа: Дис. ... канд. техн. наук. Казань: КХТИ, 1985. 120 с.
7. *Зарипов З.И., Мухамедзянов Г.Х.* // Тепло- и массообмен в хим. технол. Межвуз. сб. Казань: Казан. хим. технол. ин-т, 1984. С. 65.
8. *Зарипов З.И., Бурцев С.А., Гаврилов А.В., Мухамедзянов Г.Х.* // ТОХТ. 2002. Т. 36. № 4. С. 439.
9. *Ривкин С.Л., Александров А.А.* Теплофизические свойства воды и водяного пара. М.: Энергия, 1980. 424 с.
10. *Зайцев И.Д., Асеев Г.Г.* Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Справ. изд. М.: Химия, 1988. 416 с.
11. *Мухамедзянов Г.Х.* Теплопроводность жидких органических соединений: Дис. ... докт. техн. наук. Казань: КХТИ, 1974. 510 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 819–823

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:546.791.6

ТЕРМОХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА $A^{II}UO_2(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ (A^{II}–Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)

© 2004 г. Н. В. Карякин, А. В. Князев, С. А. Гаврилова

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: karyakin@ichem.runnet.ru

Поступила в редакцию 23.04.2003 г.

Методом реакционной калориметрии при 298.15 K определены стандартные энтальпии образования безводных уранилсульфатов переходных 3*d*-металлов и их пентагидратов. Рассчитаны стандартные энтальпии дегидратации и реакций синтеза изученных соединений.

В данной работе приведены результаты термохимических исследований соединений ряда $A^{II}UO_2(SO_4)_2 \cdot nH_2O$, где A^{II}–Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; $n = 0$ и 5. Синтез пентагидратов уранилсульфатов элементов 3*d*-ряда осуществляли путем изотермической ($T = 298$ K) сокристаллизации химически чистых сульфатов уранила и соответствующего переходного 3*d*-металла [1]. Образующиеся кристаллы центрифугировали и высушивали на воздухе или над безводным хлоридом кальция.

Элементный анализ на содержание *d*-элемента, урана и серы проводили с помощью электронного микроскопа Philips SEM-515 с энергодисперсионным анализатором EDAX-9900 с погрешностью 2–5 ат. %. Количество кристаллизационной воды определяли статическим методом термического анализа. По данным элементного и термического анализов состав полученных соединений отвечал формульной единице $A^{II}UO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ (табл. 1). Рентгенофазовые исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3.0 (CoK_α-излучение). По результатам рентгенофазового анализа исследуемые соединения имеют слоистое строение.

В соответствии со структурными данными [2], состав слоя может быть представлен общей формулой $[UO_2(SO_4)_2H_2O]_n^{2n-}$. Координационным полиэдром атомов урана является пентагональная бипирамида, в экваториальной плоскости которой располагаются четыре атома кислорода из четырех сульфогрупп и одна молекула воды, а в аксиальных позициях находятся атомы кислорода уранильной группы. Ионы переходных 3*d*-металлов, имеющие октаэдрическую координацию, располагаются между слоями. В четырех вершинах искаженного октаэдра находятся молекулы воды, а две другие вершины заняты двумя атомами кислорода двух тетраэдров SO_4 из ближайших соседних слоев. Индицирование рентгенограмм соединений было выполнено в соответствии с данными [1, 2] в ромбических осях, за исключением производного марганца, который имеет моноклинную структуру.

Таблица 1. Результаты химического анализа $A^{II}UO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в пересчете на оксиды (1 – найдено, 2 – вычислено)

A^{II}	$A^{II}O$		SO_3		UO_3		H_2O	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Mn	11.70	11.68	26.40	26.37	47.10	47.11	14.85	14.84
Fe	11.80	11.82	26.30	26.33	47.00	47.04	14.80	14.81
Co	12.20	12.26	26.20	26.20	46.80	46.80	14.75	14.74
Ni	12.20	12.23	26.20	26.21	46.80	46.82	14.75	14.75
Cu	12.90	12.92	26.00	26.00	46.40	46.45	14.65	14.63
Zn	13.20	13.18	25.90	25.93	46.30	46.31	14.60	14.59

Таблица 2. Результаты определения энтальпии растворения $ZnUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в 2 М растворе хлороводородной кислоты при 298.15 K

№	m, г	$\Delta t_{оп}$, K*	$\Delta t_н$, K*	q, Дж	C_p, Дж / K	$-\Delta_r h°(298)$, Дж	$-\Delta_r H°(298)$, кДж/моль
1	0.1994	0.039	0.086	15.66	182.1	7.10	21.99
2	0.1995	0.037	0.081	15.20	187.6	6.94	21.48
3	0.1997	0.038	0.084	15.19	180.8	6.87	21.25
4	0.1992	0.037	0.084	15.46	184.1	6.81	21.11
5	0.1994	0.037	0.082	15.38	187.6	6.94	21.50

Обозначения: m – масса вещества; $\Delta t_{оп}$ и $\Delta t_н$ – подъем температуры в результате химической реакции и при пропускании электрического тока через нагреватель соответственно (в условных градусах); q – количество электрической энергии, прошедшей через нагреватель; C_p – энергетический эквивалент калориметрической системы; $\Delta_r h°(298)$ – стандартная энтальпия химической реакции в расчете на указанную навеску вещества.

Синтез безводных уранилсульфатов переходных 3*d*-металлов проводили путем дегидратации пентагидратов при 623 – 673 K, в зависимости от природы металла. Согласно [3] и данным высокотемпературной рентгенографии, полученные соединения аморфны и гигроскопичны, поэтому во избежание процессов гидратации безводные фазы хранили в инертной атмосфере в стеклянных запаянных ампулах.

Экспериментальный термохимический материал получали с использованием модернизированного калориметра конструкции С.М. Скуратова [4, 5]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тефлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего ($V = 5$ см^3), куда помещали навески исследуемых веществ, и внешнего ($V = 40$ см^3) с раствором хлороводородной кислоты. Смешивание реагентов в случае пентагидратов проводили путем выбивания дна внутреннего сосуда, тогда как в случае безводных соединений – путем разбивания запаянной стеклянной ампулы, содержащей вещество, о дно внешнего тефлонового сосуда.

Изменение температуры в опытах регистрировали термометром Бекмана. Адиабатические условия поддерживались автоматически с помощью высокоточного регулятора температур (ВРТ-2). Систематическая погрешность измерений оценена в серии опытов по определению энтальпии растворения хлорида калия квалификации "ос. ч." в бидистиллированной воде. Суммарная погрешность определения энтальпий изученных процессов, зависящая от абсолютной величины энтальпий реакций, продолжительности эксперимента и чистоты использованных реагентов, не превышала 1.5–2.0%. В качестве примера в табл. 2 приведены результаты определения энтальпии растворения $ZnUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в 2 М водном растворе хлороводородной кислоты при 298.15 K (среднее значение $\Delta_r H°(298) = -21.47 \pm 0.30$ кДж/моль).

Для расчета стандартных энтальпий образования уранилсульфатов переходных 3*d*-металлов была выбрана приведенная ниже термохимическая схема. При 298.15 K определяли энтальпии реакций соответствующих соединений с раствором хлороводородной кислоты (2 М):

$$UO_2SO_4 \cdot 3H_2O(к) + HCl(р\text{-}р\ в\ H_2O) \longrightarrow раствор\ 1, \quad (1)$$

$$A^{II}SO_4 \cdot mH_2O(к) + раствор\ 1 \longrightarrow раствор\ 2, \quad (2)$$

$$A^{II}UO_4(SO_4)_2 \cdot nH_2O(*) + HCl(р\text{-}р\ в\ H_2O) \longrightarrow раствор\ 3, \quad (3)$$

$$(m - n + 3)H_2O(ж) + раствор\ 3 \longrightarrow раствор\ 4 \quad (4)$$

(* при $n = 5$ – кристалл, при $n = 0$ – аморфное соединение).

Поскольку атомные соотношения элементов в левых частях уравнений (2) и (4) одинаковы, полагали, что составы образующихся растворов (2) и (4) идентичны. С учетом этих замечаний вычитание суммы уравнений (3) и (4) из суммы уравнений (1) и (2) приводит к схеме реакций:

$$UO_2SO_4 \cdot 3H_2O(к) + A^{II}SO_4 \cdot mH_2O(к) = A^{II}UO_2(SO_4)_2 \cdot nH_2O(*) + (m - n + 3)H_2O(ж), \quad (5)$$

энтальпии которых по закону Гесса равны:

$$\Delta_r H_5^0(298) = \Delta_r H_1^0(298) + \Delta_r H_2^0(298) - \Delta_r H_3^0(298) + \Delta_r H_4^0(298).$$

Энтальпия реакции (4) в пределах погрешности измерений равна нулю. Значения энтальпий реакций (1)–(3) приведены в табл. 3.

По величинам $\Delta_r H_5^0(298)$ и известным энтальпиям образования вспомогательных веществ (табл. 4) вычисляли стандартные энтальпии образования при 298.15 K уранилсульфатов переход-

Таблица 3. Стандартные энтальпии растворения соединений в водном растворе 2 М хлороводородной кислоты при 298.15 K

A^{II}	n	$A^{II}SO_4 \cdot nH_2O$ (к)	$A^{II}UO_2(SO_4)_2$ (ам)	$A^{II}UO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ (к)
Mn	1	–12.64, –12.65, –12.43, –12.51, –12.50 (–12.55 ± 0.09)	–97.82, –96.94, –97.97 (–97.58 ± 0.64)	–15.24, –15.20, –15.25 (–15.23 ± 0.03)
Fe	7	41.57, 41.53, 41.02, 41.34, 41.21 (41.33 ± 0.20)	–113.1, –113.4, –112.9 (–113.1 ± 0.3)	–11.62, –11.76, –11.59 (–11.66 ± 0.10)
Co	7	36.01, 35.23, 35.42, 35.65, 35.59 (35.58 ± 0.26)	–142.6, –141.3, –141.8 (–141.9 ± 0.8)	–28.90, –28.72, –29.15 (–28.92 ± 0.25)
Ni	6	32.16, 32.06, 32.33, 32.56, 32.46 (32.31 ± 0.18)	–115.6, –115.9, –116.4 (–116.0 ± 0.5)	–10.30, –10.34, –10.52 (–10.39 ± 0.14)
Cu	5	35.78, 35.87, 35.71 (35.79 ± 0.09)	–114.0, –113.7, –113.8 (–113.8 ± 0.2)	–23.20, –23.55, –23.22 (–23.32 ± 0.23)
Zn	7	49.04, 49.62, 50.02, 48.74, 48.37 (49.16 ± 0.59)	–106.3, –106.1, –106.2 (–106.2 ± 0.1)	–21.48, –21.25, –21.11, –21.99, –21.50 (–21.47 ± 0.30)

Примечание. Для $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ (к) значение $\Delta_f H°(298)$ = –4.07, –4.02, –4.03 (–4.04 ± 0.03) кДж/моль. В скобках приведены средние значения.

Таблица 4. Стандартные энтальпии образования жидкой воды, кристаллогидратов сульфатов элементов 3*d*-ряда и уранила и соответствующих ионов в водном растворе [6] при 298.15 K (кДж/моль)

Соединение	$-\Delta_f H°((298)$	Ион	$-\Delta_f H°(298)$
$UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ (к)	2747.2 ± 4.2	$UO_2(SO_4)_2^{2-}$ (р-р)	2802.9 ± 2.9
$MnSO_4 \cdot H_2O$ (к, монокл.)	1387.4 ± 2.1	Mn^{2+} (р-р)	220.16 ± 0.63
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (к, монокл.)	3015.8 ± 0.8	Fe^{2+} (р-р)	87.11 ± 0.84
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (к, монокл.)	2981.6 ± 2.0	Co^{2+} (р-р)	56.61 ± 1.92
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (к, тетрагон.)	2683.9 ± 2.5	Ni^{2+} (р-р)	53.14 ± 2.51
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (к, трикл.)	2279.4 ± 1.0	Cu^{2+} (р-р)	–66.94 ± 0.96
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (к, ромб.)	3078.5 ± 1.5	Zn^{2+} (р-р)	153.64 ± 1.42
H_2O (ж)	285.83 ± 0.04		

ных 3*d*-металлов (табл. 5). Погрешности энтальпий образования определяли по закону сложения ошибок.

Абсолютные значения стандартных энтальпий образования пентагидратов уранилсульфатов элементов 3*d*-ряда, их безводных аналогов и ионов A^{2+} в водном растворе симбатно изменяются с увеличением порядкового номера элемента, проявляя характерный минимум, соответствующий производным меди (рис. 1). Это косвенно свидетельствует об однотипности химических связей в анионной подрешетке соединений и их изоструктурности. При этом средний вклад кристаллизационной воды в величину стандартной энтальпии образования пентагидратов уранилсульфатов элементов 3*d*-ряда $\Delta[\Delta_f H^0(298)] = \frac{1}{5}[\Delta_f H^0(298, A^{II}UO_2(SO_4)_2) - \Delta_f H^0(298, A^{II}UO_2(SO_4)_2(5H_2O)]$ равен 305 ± 3 кДж в расчете на 1 моль воды.

По величинам энтальпий растворения безводных соединений и соответствующих пентагидра-

Таблица 5. Стандартные энтальпии образования ($-\Delta_f H°$, кДж/моль) уранилсульфатов переходных 3*d*-металлов $A^{II}UO_2(SO_4)_2$ (ам) и их пентагидратов $A^{II}UO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ (к) при 298.15 K

A^{II}	Уранилсульфаты	Пентагидраты
Mn	2910.5 ± 4.5	4422.0 ± 4.5
Fe	2754.5 ± 4.5	4285.0 ± 4.5
Co	2697.0 ± 4.5	4239.0 ± 4.5
Ni	2714.5 ± 5.0	4249.0 ± 5.0
Cu	2594.5 ± 4.5	4114.0 ± 4.5
Zn	2816.0 ± 4.5	4330.0 ± 4.5

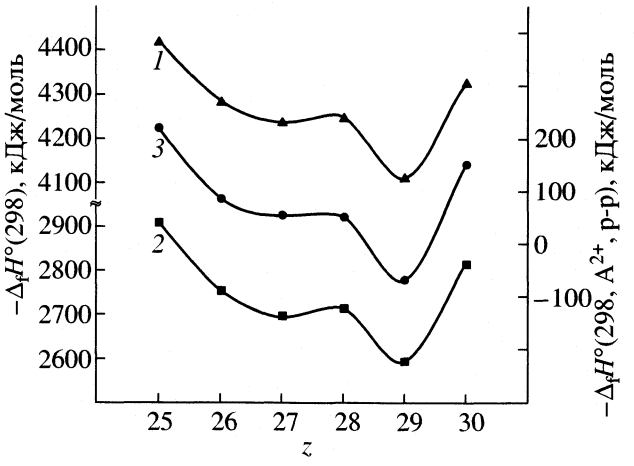


Рис. 1. Зависимости стандартных энтальпий образования пентагидратов уранилсульфатов элементов 3*d*-ряда (*1*), их безводных аналогов (*2*) и ионов элементов 3*d*-ряда (*3*) от порядкового номера элемента.

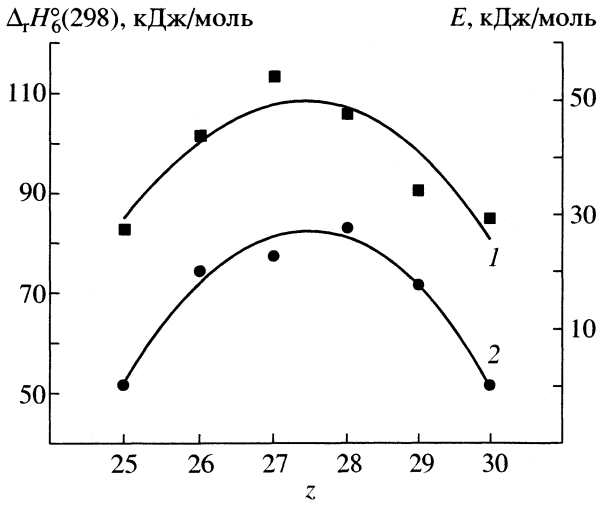


Рис. 2. Зависимость энтальпий дегидратации пентагидратов уранилсульфатов элементов 3*d*-ряда (*1*) и энергии стабилизации аквакомплексов 3*d*-элементов полем лигандов (*2*) от порядкового номера элемента.

тов (табл. 3) по закону Гесса вычисляли энтальпии реакций (табл. 6) дегидратации кристаллогидратов:

$$A^{II}UO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O(к) \longrightarrow A^{II}UO_2(SO_4)_2(ам) + 5H_2O(ж). \quad (6)$$

Следует заметить, что поскольку в результате отщепления воды в реакциях (6) образуются рентгеноаморфные уранилсульфаты элементов 3*d*-ряда, рассчитанные энтальпии $\Delta_r H^0_6(298)$ включают в себя два слагаемых: собственно энтальпии удаления воды из кристаллогидрата и энтальпию аморфизации кристаллической решетки. Зависимость энтальпии дегидратации (рис. 2) от порядкового номера межслоевого катиона (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) имеет вид кривой с максимумом. Практически аналогичную зависимость имеет и энергия стабилизации полем лигандов (E), характеризующая дополнительную устойчивость комплексов переходных *d*-металлов по сравнению с теоретически рассчитанной [7]. Таким образом, устойчивость аквакомплексов в уранилсульфатах переходных 3*d*-металлов уменьшается в ряду производных Co ⟶ Ni ⟶ Fe ⟶ Cu ⟶ Zn ⟶ Mn.

По полученным нами и известным термодинамическим функциям образования ионов в водном растворе (табл. 4) вычисляли стандартные энтальпии реакций синтеза (табл. 7) пентагидратов уранилсульфатов элементов 3*d*-ряда:

$$A^{2+}(p\text{-}p) + UO_2(SO_4)_2^{2-}(p\text{-}p) + 5H_2O(ж) \longrightarrow A^{II}UO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O(к). \quad (7)$$

Как следует из полученных результатов, синтез уранилсульфатов переходных 3*d*-металлов является эндотермическим процессом, т.е. энергия, выделяющаяся при образовании кристаллической решетки $A^{II}UO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$, не компенсирует энергетические затраты, связанные с дегидратацией ионов A^{2+} и $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ в водном растворе.

Таблица 6. Стандартные энтальпии дегидратации кристаллических пентагидратов уранилсульфатов переходных 3*d*-металлов при 298.15 K

A^{II}	$\Delta_{dh}H°(298)$, кДж/моль	$\Delta_{dh}h°(298)$, кДж/моль H_2O
Mn	82.35 ± 0.64	16.5
Fe	101.4 ± 0.3	20.5
Co	113.0 ± 0.8	22.5
Ni	105.6 ± 0.5	21.0
Cu	90.49 ± 0.31	18.0
Zn	84.74 ± 0.33	17.0

Таблица 7. Стандартные энтальпии реакций синтеза пентагидратов уранилсульфатов переходных 3*d*-металлов при 298.15 K (кДж/моль)

A^{II}	$\Delta_r H°_7$
Mn	30.0 ± 5.0
Fe	34.0 ± 5.5
Co	49.5 ± 5.5
Ni	36.0 ± 6.5
Cu	51.5 ± 5.5
Zn	55.5 ± 5.5

Для оценки различия энтальпий кристаллических решеток соединений $A^{II}UO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ рассмотрим следующую гипотетическую схему:

$$A^{2+}(р\text{-}р) + MnUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O(к) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow A^{II}UO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O(к) + Mn^{2+}(р\text{-}р). \quad (8)$$

где A^{II} – Fe, Co, Ni, Cu, Zn.

Стандартные энтальпии реакций (8), вычисленные по величинам стандартных энтальпий образования пентагидратов уранилсульфатов элементов 3*d*-ряда и ионов A^{2+} в водном растворе (табл. 4) равны $\Delta_r H_8^0(298)$ = 4.0, 19.5, 6.0, 21.0 и 25.5 кДж/моль для реакций с участием производных железа, кобальта, никеля, меди и цинка соответственно. Эти величины определяются разностью энтальпий дегидратации иона Mn^{2+} и иона A^{2+} в водном растворе ($\Delta[\Delta_{dh}H^0(298)] = [\Delta_{dh}H^0(298, Mn^{2+}, р\text{-}р) - \Delta_{dh}H^0(298, A^{2+}, р\text{-}р)]$ = 98; 158; 233; 245 и 191 кДж/моль для $A^{2+} = Fe^{2+}$, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+} [8]) и разностью энтальпий кристаллических решеток $MnUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ и соответствующего соединения:

$$\Delta[\Delta H^0_{реш}(298)] = \Delta H^0_{реш}(298, MnUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O, к) -$$
$$- \Delta H^0_{реш}(298, A^{II}UO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O, к).$$

Следовательно, $\Delta[\Delta H^0_{реш}(298)] = \Delta_r H_8^0(298) - \Delta[\Delta_{dh}H^0(298)]$ = –94.0, –138.5, –227.0, –224.0 и –165.5 кДж/моль для производных железа, кобальта, никеля, меди и цинка соответственно.

Таким образом, энтальпия кристаллической решетки пентагидратов уранилсульфатов элементов 3*d*-ряда уменьшается в ряду производных Ni ⟶ Cu ⟶ Zn ⟶ Co ⟶ Fe ⟶ Mn. Именно по этой причине, например, несмотря на более высокую энтальпию дегидратации иона Ni^{2+} в водном растворе по сравнению с ионами Co^{2+} и Zn^{2+}, энтальпия реакции (7) синтеза $NiUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ существенно меньше энтальпий реакций синтеза производных кобальта и цинка (табл. 7) и практически совпадает с энтальпиями реакций (7) синтеза пентагидратов уранилсульфатов марганца и железа, хотя энтальпии дегидратации ионов Mn^{2+} и Fe^{2+} в водном растворе значительно ниже (на 233 и 135 кДж/моль соответственно) по сравнению с аналогичной величиной для иона Ni^{2+}.

Таким образом, в результате выполненного исследования впервые определены и проанализированы стандартные энтальпии образования при 298.15 K аморфных уранилсульфатов марганца, железа, кобальта, никеля, меди и цинка; их кристаллических пентагидратов и стандартные энтальпии реакций при 298.15 K синтеза и дегидратации пентагидратов уранилсульфатов тех же элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33055).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б.* // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 3. С. 751.
2. *Табаченко В.В., Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б., Ковба Л.М.* // Коорд. химия. 1979. Т. 5. № 10. С. 1563.
3. *Сережкина Л.Б., Бушуев Н.Н., Сережкин В.Н.* // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 3. С. 756.
4. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьёв А.Ф.* Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 1. 301 с.; Ч. 2. 433 с.
5. *Карякин Н.В., Чернуков Н.Г., Сулейманов Е.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1366.
6. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1968. Вып. I. 163 с.; 1972. Вып. VI. 367 с.; 1974. Вып. VII. 341 с.; 1978. Вып. VIII. 517 с.
7. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. Ч. 3. М.: Мир, 1969. 592 с.
8. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973. 304 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 824–827

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.3.03:546.3-121.1

ОЦЕНКА КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР И ПЛОТНОСТИ РАСПЛАВЛЕННЫХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2004 г. А. Л. Новожилов, А. В. Поволоцкий

Северо-Кавказский государственный технический университет, Ставрополь

E-mail: cheminow@styv.runnet.ru, nal@stv.runnet.ru

Поступила в редакцию 28.04.2003 г.

На основании уравнений Рыкова, Гольдхаммера и Филиппова для расчета плотности жидкостей вычислены критические температуры и плотности галогенидов щелочных металлов. В качестве уравнения, описывающего экспериментальные данные по плотности этих расплавов в области температур $T_{пл} - T_к$ с относительной погрешностью 0.1–0.2%, рекомендовано модифицированное уравнение Филиппова.

Расчет многих физико-химических свойств веществ невозможен без знания их важнейшей характеристической константы – критической температуры. Достаточно надежные способы расчета критических параметров состояния (температура, объем, давление) разработаны, в основном, для органических и молекулярных неорганических соединений [1, 2]. Различного рода корреляции для определения критических параметров, в том числе и критической температуры (T_c) галогенидов щелочных металлов (ГЩМ), в большинстве своем оказались несостоятельными [3–5]. Опубликованные значения критических температур ГЩМ [6, 7] до сих пор не имеют прямого экспериментального подтверждения, а применяемые для расчетов T_c теоретические методы [8, 9] настолько несовершенны, что получаемые критические параметры сильно отличаются между собой. В этой связи единственный путь установления надежных значений T_c является их взаимопроверка и согласование независимыми расчетными методами. Поэтому цель настоящей работы заключалась в оценке критических температур на основе экспериментальных данных по плотности этих расплавов, которые, в принципе, известны с высокой точностью [10].

В своих расчетах мы опирались на работу по оценке критических параметров расплавленного хлорида калия [11], где путем линейной экстраполяции молярной энергии Гиббса поверхности

$$\sigma\left(\frac{M}{\rho_L - \rho_V}\right)^{2/3} = k(T_c - T) \qquad (1)$$

(k – константа, σ – поверхностное натяжение, M – молярная масса, ρ_L и ρ_V – плотности жидкости и пара, T_c и T – критическая и текущая температуры) получено значение $T_c = 3000 \pm 50$ K, а по данным [10] методом прямолинейного диаметра оценена критическая плотность $\rho_c = 0.193 \pm 0.029$ г/см^3. Оказалось, что наилучшим образом температурную зависимость плотности KCl при таком значении T_c описывают уравнение В.И. Рыкова с сотр. [12] с показателем степени 1/2 (в авторском варианте 1/4)

$$\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_c} = a_1\left(\frac{T_c - T}{T_c + T}\right)^{1/2} \qquad (2)$$

и соотношение Гольдхаммера [1]

$$\rho_L - \rho_V = a_2(1 - T/T_c)^n, \qquad (3)$$

связывающие ортобарические плотности жидкости и пара, a_1 и a_2 – постоянные величины, индивидуальные для каждой соли. При этом a_1 находили при температуре плавления ($T_{пл}$), a_2 и n – используя два значения плотности при $T_{пл}$ и $T_{пл}$ + 200. В обоих случаях относительная ошибка расчета плотности от температуры плавления до температуры кипения ($T_к$) составила ≤1%. При температурах значительно меньших T_c, когда плотностью насыщенного пара можно пренебречь, из этих уравнений легко получаются выражения для коэффициентов термического расширения расплавов (α)

$$\alpha = T_c/(T_c^2 - T^2), \qquad (4)$$

$$\alpha = n/(T_c - T). \qquad (5)$$

Для расчета критических температур использованы формулы (4) и (5) и справочные данные по плотности [10]. Уточнению подверглось лишь уравнение температурной зависимости плотности NaF в виду его несоответствия табличным значениям, а результаты для RbF, отсутствующие в [10], заимствованы из оригинальной работы [13].

Критические температуры (K) и критические плотности (г/см^3) расплавленных галогенидов щелочных металлов

№	Соль	(4)		(5)		(7)	
		T_c	ρ_c	T_c	ρ_c	T_c	ρ_c
1	LiF	4005	0.1974	3887	0.2263	3934	0.2148
2	LiCl	3682	0.1453	3486	0.1877	3564	0.1709
3	LiBr	4047	0.2136	3732	0.3163	3847	0.2788
4	LiI	3555	0.2641	3278	0.3912	3380	0.3444
5	NaF	3892	0.2377	3869	0.2442	3879	0.2414
6	NaCl	3224	0.1943	3223	0.1946	3224	0.1943
7	NaBr	3191	0.2840	3171	0.2922	3179	0.2889
8	NaI	3163	0.3127	3100	0.3426	3127	0.3298
9	KF	3317	0.2427	3329	0.2388	3324	0.2404
10	KCl	2985	0.1977	3008	0.1910	2997	0.1942
11	KBr	2924	0.2726	2940	0.2660	2932	0.2693
12	KI	2876	0.3054	2876	0.3054	2876	0.3054
13	RbF	3153	0.3657	3162	0.3611	3158	0.3631
14	RbCl	2884	0.2869	2897	0.2812	2892	0.2834
15	RbBr	2854	0.3400	2855	0.3395	2854	0.3400
16	RbI	2835	0.3540	2819	0.3632	2826	0.3592
17	CsF	3159	0.4265	3107	0.4598	3130	0.4451
18	CsCl	2911	0.3345	2884	0.3489	2896	0.3425
19	CsBr	2851	0.3785	2830	0.3913	2839	0.3858
20	CsI	2960	0.3691	2911	0.3981	2933	0.3850

Соответствующие аппроксимационные уравнения приведены ниже:

$$\rho(\mathrm{NaF}) = 2.6550 - 0.5600 \times 10^{-3}T,$$

$$\rho(\mathrm{RbF}) = 3.9951 - 1.0351 \times 10^{-3}T.$$

Коэффициент $n = 0.747$ в (5) найден по критической температуре для KCl [11] и округлен до 0.75 для всех остальных солей. Поскольку коэффициенты термического расширения слабо зависят от температуры в области $T_{пл} - T_к$, то применялись их значения при температуре плавления. Результаты расчетов критических температур и критических плотностей (ρ_c), оцененные по правилу прямолинейного диаметра, сведены в таблицу.

Видно, что кроме галогенидов лития, где расхождения T_c достигают 200–300 K, для других солей эта разница невелика и составляет от 0 до 50 K, что можно признать весьма хорошей сходимостью. Также следует отметить нарушение общей тенденции уменьшения критических температур в рядах MeF – MeI для LiBr и CsCl, CsI.

В связи с поставленной задачей вызывает интерес формула, предложенная Л.П. Филипповым [14], для расчета плотности органических соединений

$$\rho/\rho_c = A - BT/T_c. \qquad (6)$$

Рассуждая аналогично [15], выразим коэффициенты: $A = \rho_0/\rho_c$ и $B = \rho_0/\rho_c - 2$, где ρ_0 – плотность расплавов при 0 K. Так как величины ρ_c и T_c для NaCl, KI и RbBr по выражениям (4) и (5), оказались одинаковыми, то оценка для этих солей дает: $A = 11$ и $B = 9$. Затем по экспериментальным данным [10] эти же значения установлены для других ГЩМ, со среднеквадратичным разбросом для 20 расплавов 0.1%. Тогда обобщенное уравнение для расчета плотности можно представить в виде

$$\rho/\rho_c = 11 - 9T/T_c, \qquad (7)$$

что позволяет использовать его для нахождения ρ_c и T_c. Причем (7) предполагает широкий набор расчетных соотношений:

$$\rho_c = 0.0909\left[\rho - \frac{\rho_1 - \rho_2}{T_1 - T_2}T\right] = 0.0909\rho_0, \qquad (8)$$

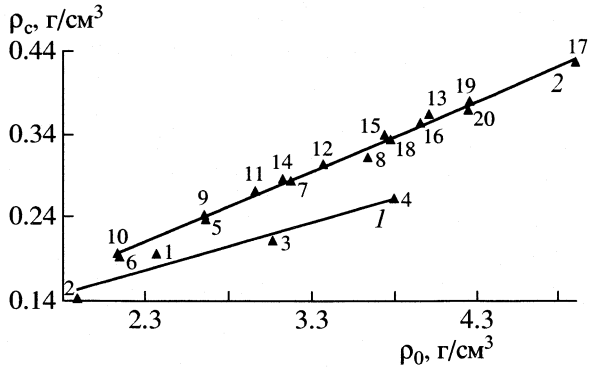


Рис. 1. Зависимости критической плотности (ρ_c) галогенидов щелочных металлов от ρ_0: *1* – галогениды лития, *2* – остальные ГЩМ (цифры на графиках соответствуют номерам солей, представленных в таблице).

$$T_c = 0.8182\left[T - \frac{T_1 - T_2}{\rho_1 - \rho_2}\rho\right] = 0.8182T_Б, \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{d\rho}{\rho dT} = \frac{9\rho_c}{\rho T_c}, \quad (10)$$

где $T_Б$ – температура Бойля, а в качестве ρ и T может быть любая пара из двух заданных. Привлекательность уравнения (7) заключается не только в его простоте, но и в том, что определяемые критические температуры не зависят от α, в отличие от формул (4) и (5). Они также представлены в таблице.

Переходя к обсуждению результатов заметим, что значения ρ_c и T_c, найденные по формуле (7), являются практически средними между величинами, вытекающими из (4) и (5). Далее, построив графики $\rho_c - \rho_0$, $\rho_c - \rho_{пл}$ и $\rho_c - \rho_к$ (ρ_0, $\rho_{пл}$, $\rho_к$ – плотности расплавов при $T = 0$, $T_{пл}$ и $T_к$ соответственно), мы убедились в реальном существовании этих закономерностей для расплавленных ГЩМ. После статистической обработки получены следующие корреляционные соотношения, подтверждающие высокую степень взаимосвязи указанных параметров (R – коэффициент корреляции)

уравнение (4):

$$\rho_c = (0.0848 \pm 0.00111)\rho_0 + (0.0155 \pm 0.00380), \quad R^2 = 0.9988; \quad (11)$$

$$\rho_c = (0.1071 \pm 0.00199)\rho_{пл} + (0.0324 \pm 0.00492), \quad R^2 = 0.9979; \quad (12)$$

$$\rho_c = (0.1602 \pm 0.00365)\rho_к + (0.0075 \pm 0.00668), \quad R^2 = 0.9974; \quad (13)$$

уравнение (5):

$$\rho_c = (0.0957 \pm 0.00095)\rho_0 + (-0.0125 \pm 0.00323), \quad R^2 = 0.9992; \quad (14)$$

$$\rho_c = (0.1250 \pm 0.00006)\rho_{пл}, \quad R^2 = 0.9999; \quad (15)$$

$$\rho_c = (0.1536 \pm 0.00152)\rho_к + (0.0116 \pm 0.00288), \quad R^2 = 0.9992; \quad (16)$$

уравнение (7):

$$\rho_c = (0.0908 \pm 0.00007)\rho_0, \quad R^2 = 0.9999; \quad (17)$$

$$\rho_c = (0.1171 \pm 0.00090)\rho_{пл} + (0.0144 \pm 0.00222), \quad R^2 = 0.9996; \quad (18)$$

$$\rho_c = (0.1415 \pm 0.00177)\rho_к + (0.0290 \pm 0.00335), \quad R^2 = 0.9992. \quad (19)$$

Большинство представленных графиков исходят не из нулевой точки, что, по-видимому, связано с ошибками при измерении плотности. Этот вывод следует и из корреляций $\rho_c - \rho_к$, поскольку рассчитанные значения ρ_c существенно отличаются от двух других. Кроме того, галогениды лития (соотношения (11) – (13), (18), (19)) не укладываются на единые для всех остальных солей прямые. На рис. 1 приведена типичная картина этих отклонений, свидетельствующая как об особом поведении галогенидов лития, так и возможном их случайном характере, так как корреляции $\rho_c - \rho_{пл}$ (15) и $\rho_c - \rho_0$ (17) практически идеально описывают все ГЩМ. Еще одной особенностью найденных значений ρ_c является четко просматривающаяся инверсия на хлоридах щелочных металлов, т.е. изменения критической плотности следуют ряду MeF > MeCl < MeBr < MeI.

Таким образом, анализ выполненных расчетов привел к выводу, что используемые уравнения, сохраняя свою структуру, имеют иные показатели степени и входящие в них значения постоянных. Это, очевидно, связано со спецификой межионного взаимодействия в расплавах и требует отдельного изучения. Параметры же ρ_c и T_c однозначно определяются качеством исходных экспериментальных данных и могут быть установлены на основе любого из рассмотренных уравнений.

В заключение попытаемся предложить наиболее надежное уравнение для расчета плотности расплавленных ГЩМ. Поскольку для использования уравнений (2) и (3), кроме найденных значений ρ_c и T_c, требуется еще, как минимум, одно значение плотности для определения констант a_1 и a_2, то предпочтение безусловно следует отдать уравнению (7). Тем более, что проведенные расчеты плотности в интервале температур от $T_{пл}$ до $T_к$ дают относительную погрешность $\leq 0.1\%$ и только для галогенидов лития она возрастает до 0.2% (рис. 2), в то же время для (2) и (3) величина

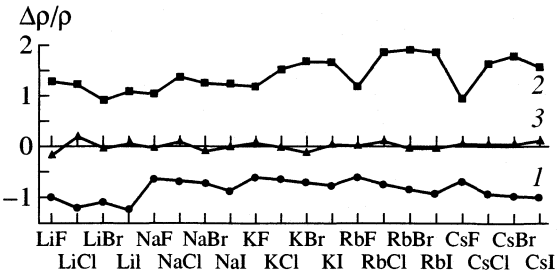


Рис. 2. Относительная погрешность расчета плотности (%) в точке кипения солей (максимальная для области температур $T_{пл} - T_к$): *1* – уравнение (2), *2* – (3), *3* – (7).

отклонений значительно больше и составляет 0.5–1.3% и 1–2% соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
2. *Сладков И.Б.* Методы приближенного расчета физико-химических свойств неорганических соединений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1978. 104 с.
3. *Gates D.S., Thodos G.* // A. J. Ch. E. Journal. 1960. V. 6. № 1. P. 50.
4. *Joliet J.-F.* // C. R. Acad. Sci. 1961. V. 252. № 5. P. 719.
5. *Gopal R.* // J. Indian. Chem. Soc. 1965. V. 42. № 5. P. 297.
6. *Kirshenbaum A.D., Cahill J.A., McGonigal P.J., Grosse A.V.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. V. 24. № 10. P. 1287.
7. *Скрипов В.П., Файзуллин М.З., Штейнерт А.В.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 2. С. 344.
8. *McGonigal P.J.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 9. P. 1931.
9. *Lu W.-Ch., Ree T., Gerrard V.G., Eyring H.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 2. P. 797.
10. Справочник по расплавленным солям / Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1971. Т. 1. 168 с.
11. *Kohler F.* // Monatsh. Chem. 1972. B. 103. № 13. S. 685.
12. *Рыков В.И., Яковлева Г.С., Слоновский Л.Ф.* // Поверхностные явления в расплавах. Киев.: Наукова думка, 1968. С. 47.
13. *Смирнов М.В., Степанов В.П.* // Расплавы. 1988. Т. 2. № 5. С. 54.
14. *Филиппов Л.П.* // Физика и физико-химия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1973. В. 2. С. 133.
15. *Серовский Л.А.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 3. С. 764.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 828–834

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.18.053:53.096+621.926.47:977.7

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАТЕРИАЛА МЕЛЮЩИХ ТЕЛ С ОБРАБАТЫВАЕМЫМ ВЕЩЕСТВОМ НА ПРИМЕРЕ ОБРАБОТКИ КВАРЦА В МЕЛЬНИЦЕ СО СТАЛЬНОЙ ФУРНИТУРОЙ

© 2004 г. Ф. Х. Уракаев*, *, Т. А. Кетегенов**, О. А. Тюменцева**, В. В. Болдырев*****

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт минералогии и петрографии, Новосибирск*

***Институт проблем горения при Казахском национальном университете им. Аль-Фараби, Алматы*

****Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

E-mail: urakaev@uiggm.nsc.ru

Поступила в редакцию 14.04.2003 г.

Проведено численное моделирование механизма и кинетики химического взаимодействия материала мелющих тел с обрабатываемым веществом на примере обработки кварца в стальной шаровой планетарно-центробежной мельнице в условиях доступа воздуха в механохимический реактор. Показано, что в процессе механической обработки кварца, наряду с измельчением и аморфизацией поверхности частиц кварца, происходит механохимический синтез силикатов железа из оксидов кремния и железа. Установлено образование субмикронных частиц железа и оксида железа в результате абразивно-окислительного износа стальной фурнитуры мельницы частицами кварца; оцененная толщина образующегося слоя силикатов железа на поверхности частиц кварца составляет ~2 нм.

Непосредственная роль мелющих тел в протекании механохимических процессов ограничивается как правило только констатацией возможности загрязнения продуктов механической активации материалом мелющих тел [1]. Цель настоящей работы – теоретическое исследование влияния материала мелющих тел на протекание механической активации кварца в планетарно-центробежной мельнице со стальной фурнитурой. Такой выбор объектов исследования обусловлен известными данными о возможности участия материала мелющих тел в механохимических реакциях [2–4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для механической обработки применялась стальная шаровая трехбарабанная планетарно-центробежная мельница производства НПО "Механобр", имеющая [5]: геометрический фактор $m = l_1/l_2 = 2.3$, где $l_1 = 11.5$ см и $l_2 = 5.0$ см – радиусы водила и барабана мельницы соответственно; кинетический фактор $k = \omega_2/\omega_1 = -1.7$, $\omega_2 = 20$ с$^{-1}$ и $\omega_1 = 11.7$ с$^{-1}$ – число оборотов барабана и оппозитное число оборотов водила соответственно; объем барабана $V = 450$ см^3, цилиндрическая составляющая поверхности барабана $\Pi = 2\pi l_2 h \approx 170$ см^2, где $h = 5.5$ см – высота барабана. Отношение массы шаровой загрузки M к массе кварца M_1 было принято равным 4 при $M + M_1 = 480 + 120 = 600$ г. Радиус шаров $R = 0.5$ см, плотность $\rho = 7.8$ г/см^3, число $N = 120$, суммарная поверхность $\Pi_b = 4\pi R^2 N \approx$ ≈ 370 см^2. В ряде контрольных опытов использовалась также мельница АГО-2, подробно описанная в [6].

Податливость θ, коэффициент Пуассона ν, модуль Юнга E, удельная теплоемкость c, теплопроводность λ и температуропроводность a для стальных мелющих тел и частиц кварца [5]: $\theta = 4(1 - \nu^2)/E = 1.65 \times 10^{-12}$ см^2/дин, $\nu = 0.85$, $E = 2.23 \times 10^{12}$ дин/см^2, $c = 66.7 \times 10^5$ эрг/(г K), $\lambda = 75.3 \times 10^5$ эрг/(см K с), $a = \lambda/\rho c = 0.144$ см^2/с; $R_{10} \approx$ ≈ 0.1 см – исходный средний радиус; $\rho_1 = 2.59$ г/см^3 – плотность; $\nu_1 = 0.302$; $\theta_1 = 4(1 - \nu_1^2)/E_1 = 3.95 \times$ $\times 10^{-12}$ см^2/дин; $E_1 = 0.983 \times 10^{12}$ дин/см^2; $c_1 = 125 \times$ $\times 10^5$ эрг/(г K); $\lambda_1 = 7.7 \times 10^5$ эрг/(см K с); $a_1 = \lambda_1/\rho_1 c_1 = 0.024$ см^2/с.

Степень измельчения образцов определяли методом тепловой десорбции аргона с дополнительным проведением дезагрегации [7]. Чтобы определить возможные формы железа в частицах кварца, активированный материал подвергали кислотному травлению по методике [8], отмытые образцы исследовали рутинными методами анализа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Моделирование механохимического взаимодействия мелющих тел

Контрольный опыт (рис. 1) однозначно доказывает наличие абразивного износа железа. Из данных табл. 1 следует, что ~90% железа присутствует в образцах кварца в кислотно-раствори-

мой (металлической и магнитной [2–4]) фазе. Видно также, что суммарный износ стальной фурнитуры мельницы может доходить до ~5% (~7 г), а зависимость количества натертого железа от времени обработки не линейна. Отклонение от линейности связано с явлением самофутеровки мелющих тел [5, 9, 10], степень которой возрастает с ростом удельной поверхности обрабатываемого материала (см. табл. 1 и [7]) и обеспечивает частичную защиту мелющих тел от износа.

Механизм абразивного износа и окисления железа. Явление самофутеровки стальной фурнитуры мельницы при обработке кварца слабо выражено. Поэтому воздействие шаровой загрузки на частицы кварца осуществляется через подвижный слой обрабатываемого материала с расчетной толщиной δ [5, 9, 10]:

$$\delta = M_1/\rho_1(\Pi + \Pi_b)(1-p) \approx 4M_1/\pi\rho_1(\Pi + \Pi_b), \quad (1)$$

где пористость слоя частиц кварца $p \approx 1 - \pi/4$. Оценка по (1) дает $\delta \approx 0.1$ см.

Для относительной скорости W соударения мелющих тел имеем [5]

$$W = 2\pi\omega_1 l_2[(k+1)^2 + m^2 - 2m(k-1)\cos\varphi + (m+1)^2]^{0.5} \approx 1700 \text{ см/с}, \quad (2)$$

где $\cos\varphi = -(1+k)/m \approx 0.3$ определяет угол отрыва шара от стенки. В отличие от [5, 9, 10], для анализа процесса взаимодействия мелющих тел необходимо учитывать как нормальную составляющую скорости соударения W_n (определяет условия взаимодействия частиц кварца в слое), так и тангенциальную W_t (определяет условия для протекания абразивного износа и механохимических процессов на фрикционной поверхности контакта мелющих тел с частицами кварца):

$$W_n = W\cos\varphi \approx 500 \text{ см/с}; \quad W_t = W\sin\varphi \approx 1600 \text{ см/с}. \quad (3)$$

Согласно (3), для используемой мельницы более предпочтительны условия истирания по сравнению с ударом. Теперь определим t–P–T-условия на ударно-фрикционном контакте мелющих тел и слоя частиц кварца [5]: время взаимодействия $\bar{t} = 3.1R\rho^{0.4}(\theta+\theta_1)^{0.4}W_n^{-0.2} \approx 32\times10^{-6}$ с; максимальные нормальное давление $P_n = 2.5\rho^{0.2}(\theta+\theta_1)^{-0.8}W_n^{0.4} \approx 4.5\times10^{10}$ дин/см^2 и тангенциальное $P_t = P_n(W_t/W_n)^{0.4}$, а также импульс температуры $\Delta T(0, \bar{t}) = B\bar{t}^{0.5}\text{iErfc}[0]$, где iErfc[0] = 0.5642, $B = \xi\langle P_t\rangle W_t(c\lambda\rho)^{-0.5} \approx 11.7\times10^5$ К/с$^{0.5}$ (если динамический коэффициент трения стали по кварцу $\xi \approx 0.3$). Полное выражение для $\Delta T(x, t)$ в окрестности x контакта мелющих тел с поверхностью частиц кварца будет:

$$\Delta T(x,t) = B\{t^{0.5}\text{iErfc}[x/2(at)^{0.5}] - (t-\bar{t})^{0.5}\text{iErfc}[x/2a^{0.5}(t-\bar{t})^{0.5}]\}. \quad (4)$$

Поскольку напряжения $P_{n,t} \sim (0.1 - 0.01)E$, то абразивный износ стальных мелющих тел и измельчение кварца неизбежно происходят [11]. Эксперимент просто констатирует протекание этих процессов.

Трудно корректно оценить максимальное значение $T = T_0 + \Delta T(0, \bar{t})$, где $T_0 \approx 350$ К – фоновая температура в действующей мельнице [5], но даже при принятом минимальном значении ξ рассчитанная величина T превышает температуру плав-

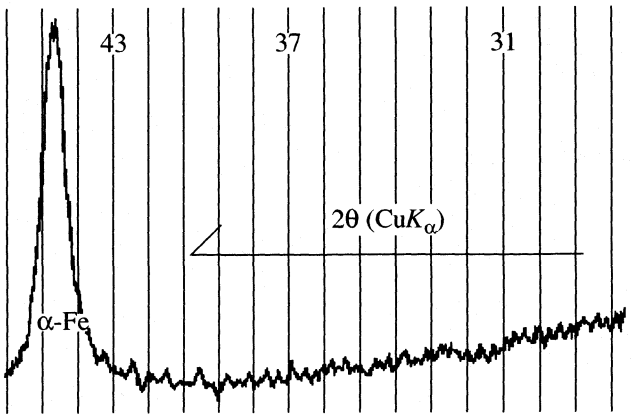


Рис. 1. РФА навески 3 г плавленого кварца, обработанного в течение 12 мин в мельнице АГО-2 (радиус шаров R = 0.2 см, число N = 400).

Таблица 1. Содержание железа в образцах кварца, определенное весовым (m_1), эмиссионно-спектрографическим (m_2) и микрозондовым (m_3) методами анализа, мас. %

τ	s'	s	m_1	m_2	m_3
0		(~0.01)	(0.06)	–	–
5	1	1	1.43	0.10	–
10	5.3	4.6	2.68	0.18	0.16
15	6.8	2.7	3.74	0.24	0.23
30	7.2	2.7	3.90	0.41	0.35
60	7.2	2.7	4.50	0.52	–
90	7.2	2.7	5.14	0.64	0.40

Обозначения: τ – время активации, мин; s – удельная поверхность, s' – после дезагрегации [6], м^2/г; m_1 – после активации, m_2 и m_3 – после травления.

ления стали $T_m = 1812$ K. Однако известно [12], что $T \le T_m$. Используя (4) в виде $\Delta T_m = \Delta T(x = 0, t = t_m) = \Delta T(x = 0, t = t'_m) = T_m - T_0 \approx 1460$ K, вычислим время существования расплавленной зоны на поверхности стальных шаров $t'_m - t_m \approx 64 \times 10^{-6}$ с, где $t_m = (1460/B\text{iErfc}[0])^2 \approx 4.9 \times 10^{-6}$ с, $t'_m = (\bar{t} - t_m)^2/4t_m \approx \approx 69 \times 10^{-6}$ с – корни уравнения (4). В [5] показано, что толщина расплавленной зоны $x = x_m$ близка к величине контактной деформации стального шара ε [5]:

$$\varepsilon = 1.0R\rho^{0.4}\theta(\theta + \theta_1)^{-0.6} W_n^{0.8} \approx 6.3 \times 10^{-4} \text{ см}. \quad (5)$$

В этой зоне протекают различные кратковременные ($t \sim \bar{t} \sim 10^{-5}$ с) физико-химические процессы с шаром: плавление–кристаллизация, химические реакции, абразивный износ. Величина ε может служить для оценки размера редких отколотых железных частиц, а образующиеся при кристаллизации расплавленной зоны [12] кристаллиты железа будут определять размер d отдельных частиц железа в процессе абразивного износа шаров. Величину d легко оценить [1] и по полуширине рефлекса α-Fe на рис. 1 ($d \sim 10$ нм).

Импульсы температуры и давления способствуют протеканию химических реакций между материалом мелющих тел, обрабатываемого вещества и среды. Поскольку реакция между Fe и SiO_2 запрещена, то рассмотрим возможность окисления стали кислородом воздуха – барабаны применяемой мельницы не имели вакуумного уплотнения, поэтому процесс обработки, в отличие от контрольных опытов на АГО-2, протекал в условиях доступа воздуха.

Кинетика окисления стальных шаров. Известно выражение для константы скорости окисления железа [13]: $k = A\exp(-Q/k_БT)$, где $A = 0.37$ г/(см^2 с), $Q = 33.0$ ккал/моль $= 2.3 \times 10^{-12}$ эрг – энергия активации процесса окисления, $k_Б = 1.38 \times 10^{-16}$ эрг/K – постоянная Больцмана. В рассматриваемом случае константа скорости окисления стальных шаров не зависит от времени механической обработки τ и определяется не только величиной импульса температуры $\Delta T(x, t)$, но и средним значением напряжения $P = \langle P_{n,t} \rangle$ на ударно-фрикционном контакте [12]. Вследствие очень малого значения времени ($\sim\bar{t}$) существования ΔT, окислением в глубине объема x стальных шаров можно пренебречь и положить $\Delta T(x, t) = \Delta T(0, \bar{t})$, следовательно:

$$k(t) = A\exp[-(Q - \gamma P)/k_БT(t)] \approx \approx A\exp[-(Q - \gamma P)/k_БT_m], \quad (6)$$

где $\gamma \sim 10^{-23}$ см^3 – структурный фактор [11]. Такой вид (6) обусловлен тем, что окисление практически протекает при $T = T_m$, поскольку $t_m \ll 2\bar{t} \approx t'_m$.

Выражение для массы M_{FeO} образующейся закиси железа FeO при окислении стальных мелющих тел на ударно-фрикционном контакте имеет вид:

$$M_{FeO} = Ng\omega_2 s\tau\int dtk(t) \approx \approx Ng\omega_2 s\tau A t'_m \exp[-(Q - \gamma P)/k_БT_m], \quad (7)$$

где $s = 3.1R^2[\rho(\theta + \theta_1) W_n^2]^{0.4} \approx 8.0 \times 10^{-3}$ см^2 – площадь контакта стальных шаров с подвижным слоем частиц кварца при ударе, $g \approx 10$ – координационное число для шаров (окисление имеет место и в результате ударных взаимодействий между шарами примерно с аналогичными параметрами [5]). При оценке M_{FeO} для γP примем наиболее близкую величину [9, 11]: $\gamma P \approx 1.9 \times 10^{-12}$ эрг. Например, для времени обработки $\tau = 1800$ с находим по (7) $M_{FeO} \approx 1$ г.

В результате абразивно-окислительного износа частицы Fe и FeO образуются в наноразмерном виде и должны адсорбироваться на значительно более крупных частицах кварца. С другой стороны, известно [14], что некоторый поверхностный слой частиц кварца в процессе механической обработки аморфизуется. Как механизм аморфизации, так и значение толщины аморфизованного слоя – предмет длительной дискуссии [14, 15]. Наибольший интерес представляет ответ на вопрос о форме содержания железа в активированных частицах кварца, поэтому в дальнейшем, наряду с моделированием, мы также применили наиболее информативные методы для изучения природного кварца – ядерную гамма-резонансную (ЯГР [16]) и инфракрасную (ИК [17]) спектроскопию.

Механическая активация частиц SiO_2 и их реакция с FeO

Поскольку количество FeO и Fe незначительно по сравнению с навеской кварца $M_1 = 120$ г, то их присутствие на большой поверхности кварца не влияет на упругие свойства частиц SiO_2. Это позволяет определить аналогичные t–P–T-условия для реакции FeO с частицами SiO_2, происходящей уже в результате ударно-фрикционного взаимодействия частиц кварца в слое δ [5]: $\bar{t}_1 = 3.5R_1\rho_1^{0.5}\rho^{-0.1}(\theta + \theta_1)^{0.4} W_n^{-0.2} \approx 6.6 \times 10^{-8}$ с, $\sigma_n = 2.0\rho^{0.2}(\theta + \theta_1)^{-0.8} W_n^{0.4} \approx 3.6 \times 10^{10}$ дин/см^2, $\sigma_t = 1.5\rho^{0.12}(\theta + \theta_1)^{-0.48}\theta_1^{-0.4} W_n^{0.24} \approx 7.9 \times 10^{10}$ дин/см^2; $\Delta T_1(0, \bar{t}_1) \approx B_1\bar{t}_1^{0.5} i\text{Erf}[0]$ и $\Delta T_1(x, t) = B_1\{t^{0.5} i\text{Erfc}[x/2(a_1t)^{0.5}] - (t - \bar{t}_1)^{0.5} i\text{Erfc}[x/2a_1^{0.5}(t - \bar{t}_1)^{0.5}]\}$.

Если принять $\xi_1 \approx 0.8$ [5], то $B_1 = \xi_1 W_n(\theta + \theta_1)^{-2}\theta_1(c_1\lambda_1\rho_1)^{-0.5}(\rho/\rho_1)^{0.5} \approx 1.7 \times 10^7$ K/c$^{0.5}$ и значение $\Delta T_1(0, \bar{t}_1)$ будет превышать температуру плавления кварца $T_{m1} = 1883$ K. Следовательно, механизм образования аморфизованного слоя, скорее всего, обусловлен контактным плавлением частиц кварца.

Определим также величину деформации частиц кварца ε_1 [5], которая может служить оценкой толщины расплавленной зоны [12] и, как следствие, толщины аморфизированного слоя на поверхности частиц кварца:

$$\varepsilon_1 = 1.0R_1\rho^{0.4}(\theta + \theta_1)^{-1.6}\theta_1^2 W_n^{0.8} \approx 1.3 \times 10^{-7} \text{ см.} \quad (8)$$

Отметим, что полученная величина практически совпадает с известными данными (~2 нм) [14, 15]. Для проведения численных оценок в качестве R_1 была принята величина (см. табл. 1): $R_1(\tau = 600 \text{ с}) = 3/\rho_1 s(\tau = 600 \text{ с}) \approx 2.5 \times 10^{-5}$ см.

Термодинамика реакции FeO и SiO_2 с образованием силикатов железа (*мета*-$FeSiO_3$ и *орто*-Fe_2SiO_4) подробно представлена в [18, 19], а диаграмма состояния системы FeO–SiO_2 – в [20]. Для дальнейшего расчета константы скорости образования силикатов можно воспользоваться результатами работ [5, 9] с привлечением кинетических параметров керамического синтеза [18–21].

Из табл. 1 видно, что отмытые от элементарного железа образцы представлены только частицами кварца (см. рис. 2) с очень незначительным, но практически совпадающим со значением M_{FeO}, содержанием железа в кислотно-нерастворимой форме (до ~0.6% или до ~0.75 г в пересчете на Fe). Следовательно, образующиеся кислотно-нерастворимые [22] силикаты железа, приблизительно в количестве $M_{FeSiO_3} \approx 2M_{FeO} \sim 2$ г, могут находиться только на поверхности частиц кварца. Тогда средняя толщина этого слоя составит $\partial = M_{FeSiO_3}/\rho^* M_1 s(\tau = 1800 \text{ с}) \approx 1$ нм ~ ε_1, где $\rho^* \approx 2\rho_1$ – плотность силикатов железа, $s(\tau = 1800 \text{ с}) = 7.2 \times 10^4$ см^2/г (см. рис. 2). Ясно, что это нижняя оценка ∂, поскольку не удается оценить дополнительное количество M_{FeO} в процессе окисления железа, адсорбированного на поверхности кварцевых частиц.

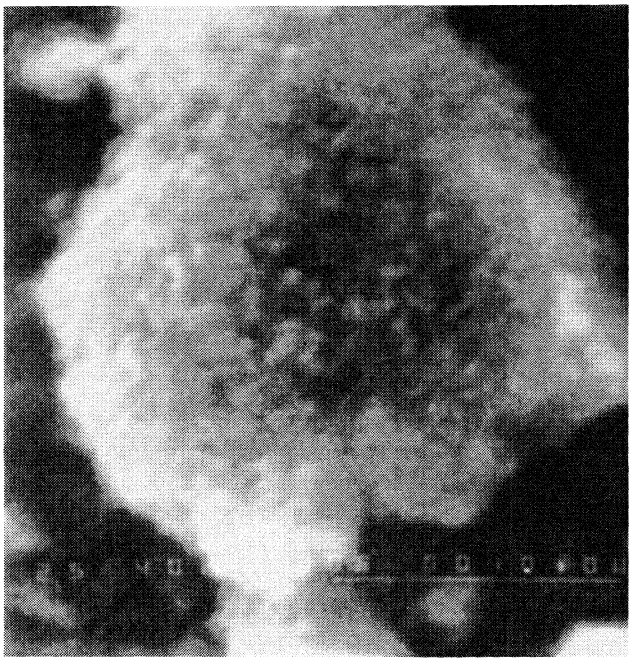


Рис. 2. Растровая электронная микроскопия частицы кварца (напряжение 25 кВ, масштабная метка – 10 мкм, $\tau = 10$ мин).

Некоторые данные о форме содержания железа были получены методами ЯГР- и ИК-спектроскопии. Спектры ЯГР получали на спектрометре МС1104ЕМ при комнатной температуре в режиме постоянных ускорений. В качестве источника гамма-квантов использовали ^{57}Co в матрице родия с активностью 60 мКюри. Регистрацию гамма-излучения осуществляли с помощью сцинтиляционного счетчика с кристаллом NaI(Te). Полученные результаты для двух отличающихся по времени активации образцов кварца представлены на рис. 3 и в табл. 2.

Спектры Мёссбауэра атомов железа в Fe_2O_3 и Fe_3O_4 представляют собой характерные секстеты магнитного расщепления уровней ядра [16]. В наших же образцах обнаруживаются дополнительные линии, свидетельствующие об изменении характера связи атомов железа с окружением. Внут-

Таблица 2. Параметры ЯГР-спектров отмытых образцов кварца

τ, минут	δ, мм/с	ε, мм/с	Γ, мм/с	*D*, %	δ, мм/с	ε, мм/с	Γ, мм/с	*D*, %
	1 дублет				2 дублет			
30	0.648	1.054	1.165	68.66	0.835	2.812	1.23	31.34
90	0.708	1.058	1.21	82.0	1.098	1.416	0.6	18.0

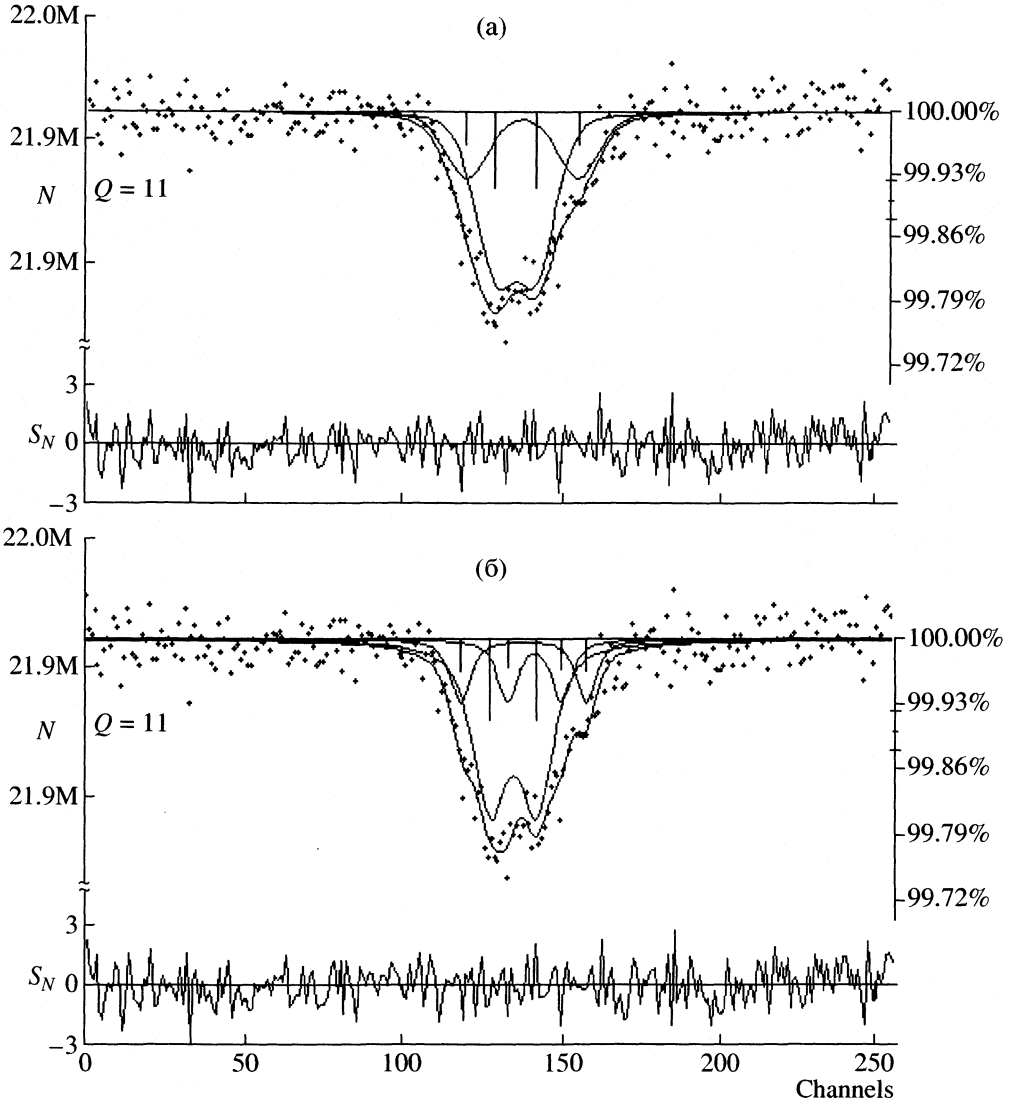


Рис. 3. Спектры ЯГР образцов кварца, активированных в течение 30 (а) и 90 мин (б).

ренняя часть спектра описывается квадрупольным дублетом, параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ) которого указывают, что железо занимает две неэквивалентные позиции в решетке кварца: D1 и D2. Для первого дублета параметры изомерного сдвига ($\delta \sim 0.648$ мм/с) и квадрупольного расщепления ($\delta \sim 1.054$ мм/с) показывают, что ионы железа Fe^{2+} находятся, вероятнее всего, в октаэдрической кислородной координации, характерной для оксидов в суперпарамагнитном состоянии. Значения параметров СТВ второго дублета ($\delta \sim 0.835$ мм/с и $\varepsilon \sim 2.8$ мм/с) могут быть отнесены к ионам Fe^{2+} в высокоспиновом состоянии. Из табл. 2 и рис. 3 видно, что заселенность этих двух позиций ионами железа зависит от времени механической обработки. Согласно [23], такое положение ионов железа в кварце может быть объяснено только образованием силикатов железа.

Косвенным образом подтверждают образование силикатов железа и данные ИК-спектроскопии для исходных и прошедших 15-минутную механическую обработку образцов кварца (рис. 4). Измерения проводили на ИК-спектрометре "Satellite FTIR" фирмы "Mattson" (USA). Отличий по полосам связей Si–O–Si и O–Si–O для сравниваемых образцов не обнаружили. Однако в активированном образце появляется полоса ~833 $см^{-1}$, которую приписывают связи Si–O–Me [17].

С термодинамической и кинетической точек зрения [18–21], при высоких температурах (1500–1700 K, $\sim T_m$ $\sim T_{m1}$) в системе $FeO–SiO_2$ предпочтительнее образование метасиликата ($FeO + SiO_2 = FeSiO_3$,), чем ортосиликата ($2FeO + SiO_2 = Fe_2SiO_4$), поскольку процесс протекает в условиях избытка кварца.

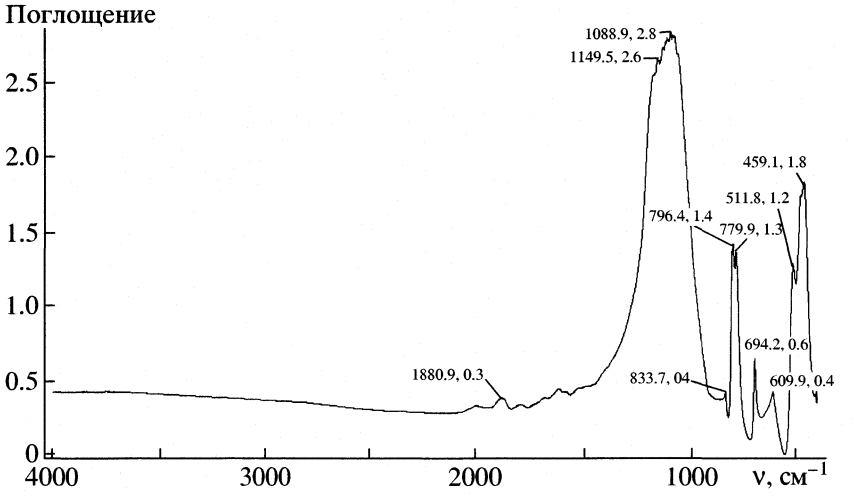


Рис. 4. ИК-спектр образца кварца, активированного в течение 10 мин.

Поскольку отдельная фаза силикатов железа не обнаруживается, то они могут быть представлены только в аморфизованном поверхностном слое активированных частиц кварца. Используя данные табл. 1, нетрудно оценить эмпирическое среднее значение толщины $\langle\partial\rangle$ слоя силикатов железа на поверхности частиц кварца для случая их равномерного распределения: $\langle\partial\rangle = am/\rho^* s(\tau)$, где m – относительное (в %) содержание железа в отмытых образцах, $a \approx 2.5$ – отношение молекулярных масс силикатов и железа. Оценка изменения средней толщины силикатного слоя $\langle\partial\rangle$, см, во времени приведена ниже:

τ, мин	5	10	15	30	60	90
$\langle\partial\rangle \times 10^7$, см	~1.0	~0.4	~0.6	~1.0	~1.3	~1.5

Следует иметь в виду, что приведенные значения m и ∂ могут быть только занижены, поскольку растворимость аморфизованных слоев активированных частиц кварца, а следовательно, и силикатов железа в кислотах достаточно высока по сравнению с величиной для исходных частиц кварца [14, 15]. Установленные средние значения $\langle\partial\rangle$ не превышают толщину аморфизованного слоя активированных частиц кварца, определенных другими методами (~2 нм) [12]. Это позволяет утверждать, что аморфизованный слой на поверхности активированных частиц кварца составлен в значительной мере из силикатов железа. Более того, синтез силикатов железа на ударно-фрикционном контакте обрабатываемых частиц кварца по представленному модельному механизму, скорее всего, и приводит к образованию аморфизованного слоя, толщина которого также согласуется с результатами проведенного моделирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Республики Казахстан и Российского фонда фундаментальных исследований (Интеграционный грант Сибирского отделения РАН; РФФИ, проекты № 02-03-32109, 03-03-32271, 04-03-32179 и 04-05-64260).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Кетегенов Т.А.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 571.
2. *Мофа Н.Н., Кетегенов Т.А., Рябикин Ю.А. и др.* // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 2. С. 180.
3. *Tkáčová K., Števulová N., Lipka J. et al.* // Powder Technology. 1995. V. 83. № 2. P. 163.
4. *Паэ А.Я., Паэ П.И., Реало Э.Х. и др.* // Докл. АН СССР. 1971. Т. 200. № 5. С. 1066.
5. *Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V.* // Powder Technology. 2000. V. 107. № 1–2. P. 93.
6. *Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Нартикоев В.Д. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10. № 3. С. 365.
7. *Тюменцева О.А., Кетегенов Т.А., Мансуров З.А.* // Вестн. НАН РК. 2002. № 2. С. 107.
8. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. М.: Химия, 1970.
9. *Уракаев Ф.Х., Такач Л., Сойка В. и др.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 12. С. 2174.
10. *Уракаев Ф.Х., Такач Л., Шевченко В.С. и др.* // Там же. 2002. Т. 76. № 6. С. 1052.
11. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая концепция прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
12. *Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V.* // Powder Technology. 2000. V. 107. № 3. P. 197.
13. *Жук Н.П.* Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1978.
14. *Ходаков Г.С.* Физика измельчения. М.: Наука, 1972.

15. *Tkacova K.* Mechanical activation of minerals. Amsterdam: Els. Sci. Publ., 1989.
16. Химические применения Мёссбауэровской спектроскопии / Пер. с англ. под. ред. В.И. Гольданского. М.: Мир, 1970.
17. *Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатьев И.С.* Колебательные спектры сложных окислов. Силикаты и их аналоги. Л.: Наука, 1975.
18. *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П.* Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1986.
19. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978.
20. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных систем / Справочник. Т. 1. М.; Л.: Наука, 1965.
21. *Ратиани Д.Д.* // Автореф. дис. … канд. хим. наук. Тбилиси: ТбГУ, 1970.
22. Справочник химика / Под ред. П.Ю. Лурье. Л.: Химия, 1964.
23. *Верещак М.Ф., Жетбаев А.К., Каипов Д.К. и др.* // ФТТ. 1972. Т. 14. № 10. С. 3082.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 835–839

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124.16+542.936+541.17

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ИГОЛЬЧАТЫХ КРИСТАЛЛОВ $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$

© 2004 г. В. В. Кохановский

Национальная академия наук Белоруссии, Институт общей и неорганической химии, Минск

E-mail: kvvplilv@yahoo.com

Поступила в редакцию 24.04.2003 г.

Изучена кинетика изотермической дегидратации удлиненных игольчатых кристаллов $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$ в вакууме (остаточное давление 10^{-4}–10^{-3} гПа) и парах воды (22.7 гПа). На кинетических кривых дегидратации в вакууме выявлены два участка нарастания скорости, обусловленные расширением реакционной зоны по поверхностным слоям различных граней кристаллов, которые вступают в реакцию поочередно: сначала торцевые с энергией активации $E = 57.0 \pm 0.8$ кДж/моль, затем – боковые ($E = 107.3 \pm 8.3$ кДж/моль). Показано, что диспергирование частично прореагировавших кристаллов не оказывает существенного влияния на протяженность обоих участков самоускорения и на количество тетрагидрата, обезвоженного в их пределах, однако, оно может пролонгировать протекание реакции в кинетическом режиме, которая имеет тенденцию переходить в диффузионный режим по мере накопления твердого рентгеноаморфного продукта.

В литературе описаны случаи двукратного самоускорения реакций термического разложения, которое может быть связано с двухфракционным составом исследуемого вещества [1] и, в частности, с примесью пылевидной фракции [2] и образованием промежуточных фаз [3].

Для описания анизотропной дегидратации триклинного монокристалла разработана геометрическая модель продвижения фронта реакции, согласно которой, в зависимости от реакционной способности граней, типа локализации и соотношения между скоростями продвижения поверхности раздела внутрь кристалла возможно не только двукратное, но и многократное самоускорение [4]. Действительно, различные грани триклинного монокристалла $Na_3P_3O_9 \cdot 6H_2O$ вступают в реакцию дегидратации поочередно [4, 5] в порядке снижения их активности, а фронт реакции, так же как и при дегидратации ряда других кристаллогидратов [6], продвигается внутрь кристалла по соответствующим кристаллографическим направлениям с различной скоростью. Однако на кинетических кривых α–τ, полученных гравиметрическим методом в [7], авторам [4, 5] удалось наблюдать только один участок самоускорения, который для поликристаллических образцов был более четко выражен, чем для монокристаллов.

По-видимому, распределение кристаллов реагента по размерам оказывает большее влияние на характер самоускорения и кинетические характеристики [8, 9], чем распределение граней тех же кристаллов по активности [4]. Выявить различную активность граней в процессе дегидратации поликристаллического образца и свести к минимуму искажающее влияние гранулометрического состава на протяженность и перекрывание участков нарастания скорости можно было бы, применив в качестве объекта исследования кристаллы с существенно различными площадями граней. Такими кристаллами и оказались удлиненные игольчатые призмы $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрагидрат $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$ получали по реакции взаимодействия дифосфата калия с азотнокислым магнием в водном растворе. После первоначального образования аморфного гелеобразного осадка и его последующего растворения выделяются из осветленного раствора игольчатые кристаллы конечного продукта. Методика их синтеза подробно описана в [10].

Кинетику изотермической дегидратации изучали в вакууме (остаточное давление 10^{-4} гПа) и в атмосфере паров воды (давление 22.7 гПа). Применяли высоковакуумную установку статического типа [11]. Чтобы свести к минимуму тормозящее влияние выделяющихся паров воды на скорость реакции обратимой дегидратации тетрагидрата и поддержания высокого вакуума, кинетические опыты проводили при постоянной откачке форвакуумным и диффузионным насосами при замороженных жидким азотом ловушках. По этим же соображениям, а также для сокращения неизотермической области, образец располагали тонким слоем по дну чашечки, изготовленной из алюминиевой фольги. Чашечку с навеской образца (40 мг) подвешивали к спиральным кварцевым весам (чувствительность 1.63 мг/мм) и опускали

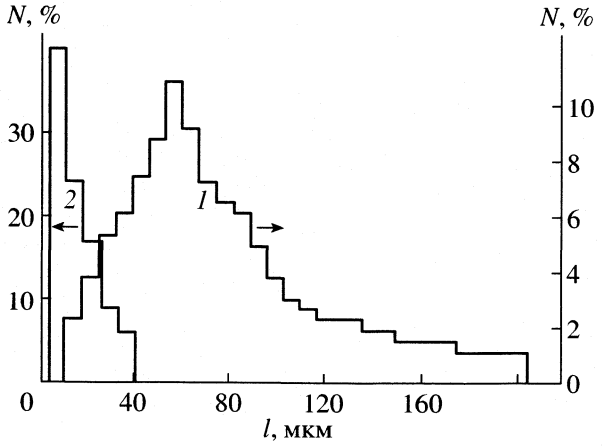


Рис. 1. Распределение кристаллов $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$ по длине до термической обработки (*1*) и образца с максимальной удельной поверхностью (s = 9.5 м^2/г) после потери 51.1% кристаллизационной воды при 70°C в вакууме в течение 4-х ч (*2*).

магнитным приспособлением в предварительно нагретую до заданной температуры термостатированную часть реакционного сосуда. По сжатию пружины, которое измеряли с помощью катетометра КМ-6, рассчитывали степень дегидратации α и строили интегральные кривые α–τ. За α = 100% принимали потерю массы, соответствующую выделению всей кристаллизационной воды (21.1 мас. %). Так как эффект двукратного самоускорения более нагляден на кривых скорость–время, интегральные кривые были продифференцированы. Наиболее характерные из них представлены в координатах $\Delta\alpha/\Delta\tau$–τ.

Удельную поверхность (s) измеряли по адсорбции воздуха при температуре жидкого азота методом одной точки по методике, описанной в [12, 13]. Для изучения изменения s в ходе дегидратации готовили образцы, потерявшие различное количество кристаллизационной воды. Навеску $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$ (450–500 мг) выдерживали в вакууме при 70°C, после истечения определенного времени нагрев прерывали, по потере массы рассчитывали степень обезвоживания и определяли s. Затем полученные образцы использовали для съемки рентгенограмм (дифрактометр ДРОН-3М, CuK_α-излучение, Ni-фильтр), микроскопических наблюдений и дисперсионного анализа (оптический микроскоп МИН-8, увеличение ×200). Для построения гистограмм учитывали не менее 1000 частиц.

Для исследования кинетики изотермической дегидратации $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$ применяли кристаллы, ширина которых составляет 2–7 мкм, а длина колеблется в широких пределах (14–200 мкм) с максимумом распределения 56–60 мкм (рис. 1). Удельная поверхность поликристаллического образца равна 4 м^2/г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетические кривые α–τ изотермической дегидратации $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$ состоят из начальных весьма протяженных участков относительно быстрой дегидратации и конечных участков, соответствующих медленному протеканию процесса (рис. 2). Последние выходят по плато после выделения 95% кристаллизационной воды в вакууме и 90% в атмосфере паров воды.

Отличительная особенность дегидратации игольчатых кристаллов $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$ – проявление в вакууме в области относительно низких температур (40–70°C) весьма редко наблюдаемого эффекта двукратного самоускорения, который удобнее рассмотреть, сопоставив дифференциальные кинетические кривые (рис. 3). В интервале 40–50°C наблюдается один максимум скорости, а начиная с 60°C – два, которые сохраняются вплоть до 70°C. При 80°C первый максимум сглаживается, и проявляется только второй, а при более высоких температурах вследствие существенного увеличения скорости, которая становится максимальной в начале процесса, сглаживается и второй максимум.

В области первого участка нарастания скорости тетрагидрат теряет ~0.2 моль H_2O, а в области второго – ~1 моль H_2O, и оба максимума постепенно смещаются к более низким τ с увеличением температуры. Первый максимум наблюдается по истечении 45, 30, 12, 9, 6 и 4 мин при температурах 40, 50, 60, 62, 65 и 70°C, а второй – по истечении 100, 75, 66, 45 и 16 мин при температурах 60, 62, 65, 70 и 80°C соответственно. Постоянство количества обезвоженного вещества на каждом из участков самоускорения и закономерное смещение максимумов скорости к более низким τ при увеличении температуры свидетельствуют о том, что оба участка самоускорения являются следствием реакции дегидратации и не связаны ни с некоторыми недостатками весового метода, рассмотренными в [14, 15], ни с теплопереносом. В последнем случае они не смещались бы по оси времени, а количество воды, выделившейся до их появления, постепенно уменьшалось бы с понижением температуры.

Так как исходный образец имеет полимодальное распределение частиц по размерам (рис. 1), а в ходе дегидратации промежуточные кристаллогидраты не образуются, эффект двойного самоускорения нельзя объяснить ни бимодальным распределением, ни образованием промежуточных соединений. Более вероятной и экспериментально обоснованной представляется другая причина, связанная с различной реакционной способностью торцевых и боковых граней кристаллов.

Микроскопические наблюдения показали, что различные грани кристаллов $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$ вступают в реакцию дегидратации поочередно:

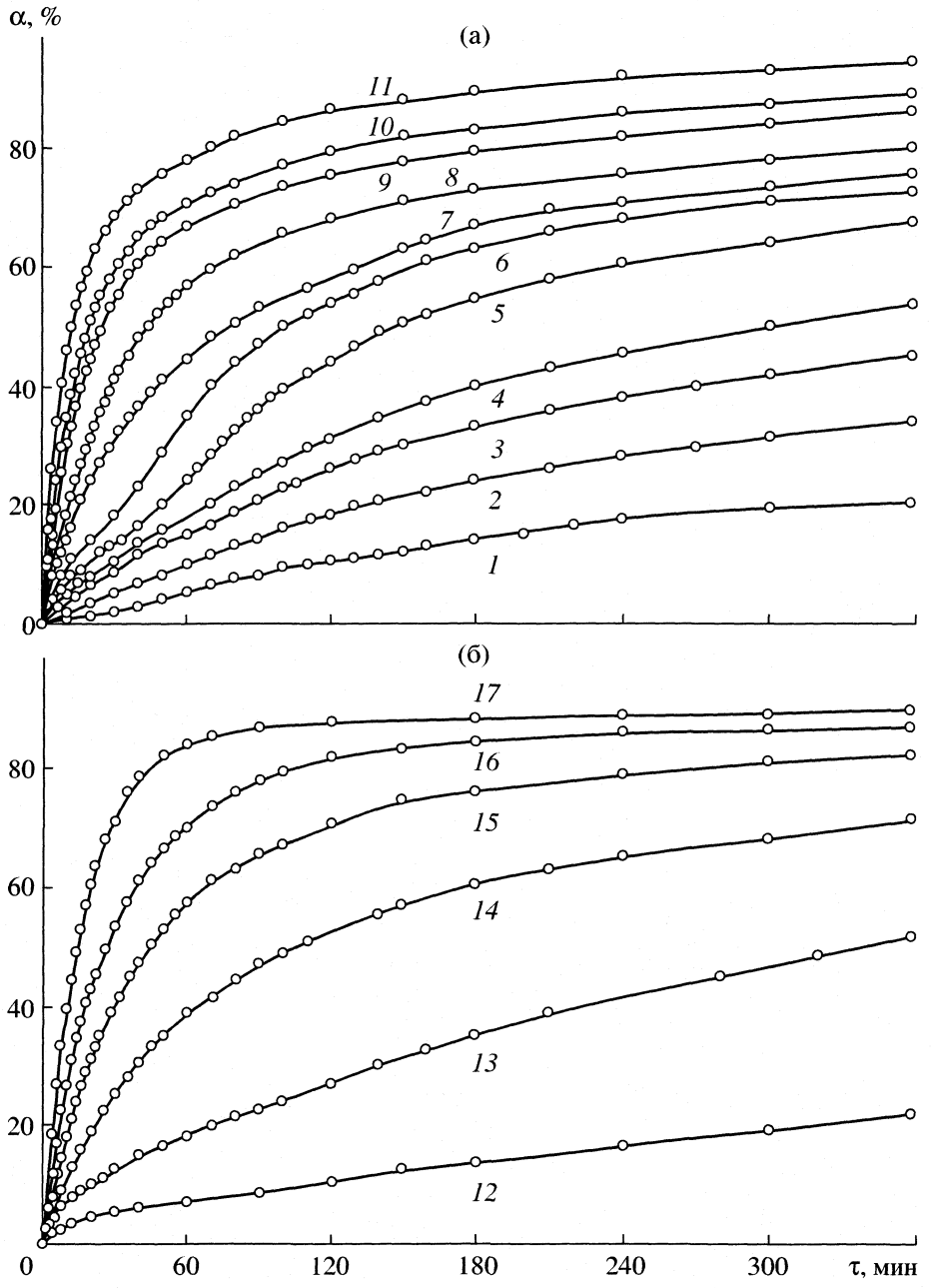


Рис. 2. Кинетические кривые изотермической дегидратации $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$ в вакууме (а) и атмосфере паров воды (б) при различных температурах: *1* – 40, *2* – 50, *3* – 60, *4* – 62, *5* – 65, *6* – 70, *7* – 80, *8* – 85, *9* – 95, *10* – 100, *11* – 110, *12* – 117, *13* – 120, *14* – 123, *15* – 126, *16* – 130, *17* – 135°C.

сначала торцевые, затем – боковые. При 40–50°C исходные кристаллы остаются неизменными в течение 1.5–2 ч, а затем со стороны торцевых граней наблюдается помутнение кристалла, медленно продвигающееся к его центру. При 65–70°C наряду с помутнением, распространяющимся от торцевых граней, наблюдается также помутнение центральных областей боковых граней кристаллов.

Согласно данным микроскопических наблюдений, первый участок самоускорения обусловлен расширением реакционной зоны по поверхностным и приповерхностным слоям торцевых граней. При 40 и 50°C боковые грани еще не вступают в реакцию, а поверхность раздела, сформировавшаяся после достижения максимума скорости, продвигается от торцевых граней внутрь кристалла. Однако, начиная с температуры 60°C, наряду с торцевыми в реакцию вступают и боковые грани, вследствие чего на кинетических кривых появляется второй участок самоускорения. По мере дальнейшего увеличения температуры

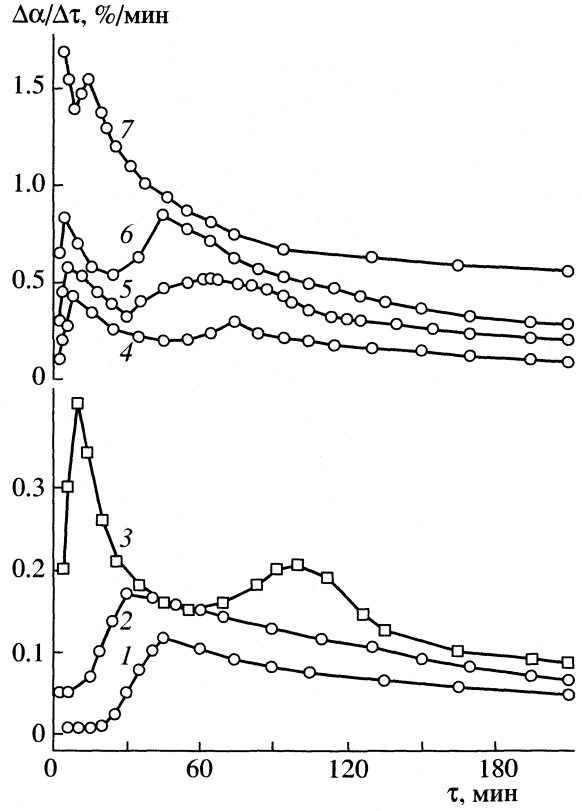


Рис. 3. Изменение скорости изотермической дегидратации $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$ в вакууме при различных температурах: *1* – 40, *2* – 50, *3* – 60, *4* – 62, *5* – 65, *6* – 70, *7* – 80°C. Кривые *5*, *6* и *7* смещены по оси ординат относительно кривой *4* на 0.1, 0.2 и 0.5 соответственно.

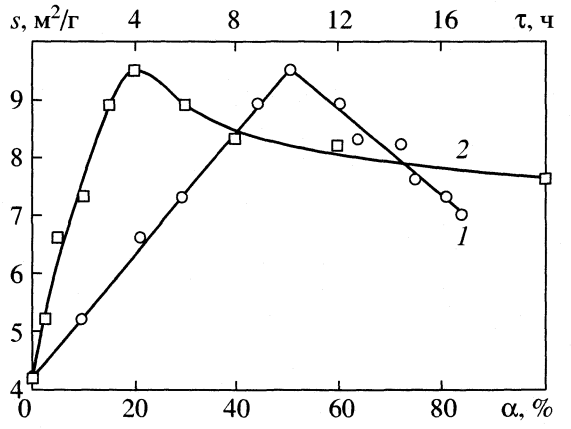


Рис. 4. Изменение удельной поверхности твердого остатка в ходе изотермической дегидратации $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$ при 70°C в вакууме в зависимости от степени разложения (*1*) и времени (*2*).

боковые грани вступают в реакцию дегидратации все быстрее, поверхность раздела проникает в глубь кристалла на большую глубину, и реакция тормозится при более высоких степенях превращения.

Математическая обработка экспериментальных результатов проведена с помощью кинетического уравнения $\alpha = 1 - \exp(-b\tau^n)$. При 40 и 50°C на кинетических кривых наблюдается один участок самоускорения, а на анаморфозах – один излом, две прямолинейные ветви соответствуют ускорению и замедлению реакции. В интервале 60–70°C на кинетических кривых наблюдаются два участка нарастания скорости, а на анаморфозах – два излома, три прямолинейных ветви соответствуют двум участкам самоускорения и конечному участку торможения.

Кинетический параметр практически постоянен (n = 0.8–0.9) на первом участке нарастания скорости, когда реагируют торцевые грани, увеличивается от 0.9 до 1.3 на втором, когда в реакцию вступают боковые грани, и уменьшается до 0.4–0.5 на участках торможения.

Согласно данным рентгенофазового анализа, безводный продукт образуется, накапливается и стабилизируется в рентгеноаморфном состоянии вплоть до 350°C [10]. Обладая повышенной химической активностью по отношению к выделяющимся парам воды, он тормозит их отвод из реакционной зоны и замедляет таким образом реакцию обратимой дегидратации. Равенство кинетического параметра 0.5 рассматривается как признак протекания процесса в диффузионном режиме [16, 17]. Поэтому наблюдаемое торможение реакции дегидратации связано с диффузионным сопротивлением твердого рентгеноаморфного продукта.

После завершения второго участка самоускорения наблюдается диспергирование частично обезвоженных кристаллов, которое усиливается с ростом температуры. На рис. 4 показано изменение удельной поверхности твердого остатка в ходе дегидратации при 70°C. Увеличение удельной поверхности до максимума объясняется разрушением кристаллов и образованием мелких фрагментов. Это подтверждают результаты дисперсионного анализа, согласно которым, максимуму удельной поверхности соответствует существенное увеличение относительного количества наиболее мелких фракций за счет диспергирования наиболее крупных (рис. 1). Образец с максимальной удельной поверхностью имеет относительно узкое распределение частиц по длине (7–37 мкм) с максимумом распределения при ~7–10 мкм. Так как в ходе дегидратации ширина кристаллов практически не меняется, разрушение происходит по длине. Уменьшение удельной поверхности после максимума обусловлено образованием значительных количеств рентгеноаморфного продукта, который скрепляет непрореагировавшие фрагменты кристаллов, в силу чего удельная поверхность умень-

шается по мере его дальнейшего накопления, а реакция дегидратации постепенно тормозится.

Так как максимум удельной поверхности достигается после выделения значительно бóльших количеств кристаллизационной воды (~2 моль), чем максимумы скорости, диспергирование не оказывает существенного влияния на протяженность участков самоускорения и на количество $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$, обезвоженного в их пределах. Однако оно может пролонгировать протекание реакции в кинетическом режиме, так как при разрушении кристаллов реакция распространяется на свежеобразованную поверхность непрореагировавшего реагента. Так, при 70°C максимум удельной поверхности наблюдается при $\alpha = 51\%$, $\tau = 240$ мин, а переход реакции из кинетического режима в диффузионный – при $\alpha = 71\%$, $\tau = 300$ мин.

Константы скорости реакции дегидратации $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$ вычислены с учетом параметра n по уравнению $k = nb^{1/n}$. Такой расчет особенно необходим для реакции на боковых гранях, характеризуемой переменными величинами n. Температурная зависимость константы скорости ($мин^{-1}$) удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса:

$$k = 10^{(6.2 \pm 0.1)}\exp[(57.0 \pm 0.8)/RT]$$

(313–338 K, для торцевых граней),

$$k = 10^{(14.3 \pm 1.3)}\exp(107.3 \pm 8.3)/RT$$

(333–353 K, для боковых граней),

$$k = 10^{(9.1 \pm 0.8)}\exp(78.8 \pm 5.3)/RT$$

(313–383 K, для диффузионной области).

Параметры уравнения Аррениуса E и A, входящие в эти уравнения, рассчитаны по методу наименьших квадратов с помощью компьютерной программы ORIGIN. Величины кажущейся энергии активации, вычисленные из температурной зависимости константы скорости, удовлетворительно согласуются с рассчитанными из температурной зависимости максимальной скорости: 58.3 ± 3.0 и 106.1 ± 6.8 кДж/моль для торцевых и боковых граней соответственно.

Полученные результаты показывают, что процесс дегидратации на торцевых гранях игольчатых кристаллов $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$ энергетически более предпочтителен, чем на боковых. Поэтому они первыми вступают в реакцию дегидратации. Результаты настоящей работы не позволяют однозначно объяснить более высокую реакционную способность торцевых граней. Тем не менее можно предположить, что она связана с выходом на них либо дислокаций, вблизи которых реакции термического разложения требуют более низких энергий активации, как в случае кальцита [18], либо протяженных каналов, образование которых весьма характерно для волокнистых кристаллов некоторых фосфатов [19].

Пары воды подавляют реакцию обратимой дегидратации $K_2MgP_2O_7 \cdot 4H_2O$ и смещают ее в область более высоких температур на ~70 K при низких температурах и на ~30 K при высоких. В отличие от вакуума при всех температурах скорость реакции максимальна в начале процесса и постепенно уменьшается. Естественно, что в более жестких экспериментальных условиях различие реакционных способностей обоих видов граней экспериментально не улавливается, участки самоускорения не разрешаются, а реакция дегидратации представляет собой затухающий процесс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Павлюченко М.М.* // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. № 7. С. 800.
2. *Продан Е.А., Пытлев С.И.* // Докл. АН БССР. 1990. Т. 34. № 4. С. 341.
3. *Юдина К.А.* // Журн. неорган. химии. 1964. Т. 9. № 7. С. 1559.
4. *Продан Е.А.* Топохимия кристаллов. Минск: Наука и техника, 1990. 245 с.
5. *Продан Е.А., Пытлев С.И.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 4. С. 639.
6. *Болдырев В.В.* Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1963. 246 с.
7. *Продан Е.А., Пытлев С.И.* // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1984. № 6. С. 47.
8. *Браун М., Доллимор Д., Галвей А.* Реакции твердых тел: пер. с англ. М.: Мир, 1983. 360 с.
9. *Дельмон Б.* Кинетика гетерогенных реакций: пер. с франц. М.: Мир, 1972. 554 с.
10. *Кохановский В.В.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 5. С. 713.
11. *Павлюченко М.М., Кохановский В.В., Продан Е.А.* // Гетерогенные химические реакции. Минск: Наука и техника, 1970. С. 168.
12. *Haynes J.M.* // Clay Minerals Bull. 1959. V. 4. № 22. P. 69.
13. *Клячко-Гурвич А.Л.* // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1961. № 10. С. 1884.
14. *Розовский А.Я.* Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 224 с.
15. *Розовский А.Я.* Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1980. 324 с.
16. *Казеев С.А.* Кинетические основы металлургических процессов. Л., 1946. 232 с.
17. *Болдырев В.В.* Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1958. 332 с.
18. *Thomas J.M., Renshaw G.D.* // J. Chem. Soc. A. 1967. № 12. P. 2058.
19. *Kataoka R., Mizutani Y.* // J. Mater. Sci. Lett. 1996. V. 15. № 2. P. 174.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 840–844

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124.7;541.127–145.4;541.115;[547.565.2+547.567.5]

ЦЕПНОЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ 2,5-ДИМЕТИЛ-1,4-ГИДРОХИНОНА С N-ФЕНИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОМ

© 2004 г. А. В. Антонов*, В. Т. Варламов**

**Ивановский государственный университет*

***Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка, Московская область*

E-mail: varlamov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 29.04.2003 г.

Изучена кинетика реакции N-фенил-1,4-бензохинонмоноимина с 2,5-диметил-1,4-гидрохиноном в хлорбензоле при 298.2 K. Показано, что реакция протекает по цепному механизму, причем длина цепи составляет ~10^2 звеньев. Определены константы скорости элементарных стадий, эффективные порядки реакции по компонентам, рассчитаны длины цепей при разных концентрациях. Из сравнения полученных данных с найденными ранее для аналогичной реакции N-фенил-1,4-бензохинонмоноимина с 2,5-ди-*трет*-бутил-1,4-гидрохиноном сделан вывод о сильном влиянии небольших изменений природы заместителей в гидрохиноне на кинетические параметры этого нового класса цепных реакций.

Обратимые реакции хинонов с гидрохинонами в неполярных растворителях протекают по цепному механизму. Это показано недавно на примере реакции азотного аналога хинонов N-фенил-1,4-хинонмоноимина $O{=}C_6H_4{=}N{-}C_6H_5$ с 2,5-ди-*трет*-бутил-1,4-гидрохиноном $2,5((CH_3)_3C)_2C_6H_2(OH)_2$-1,4 [1, 2]. Чтобы выяснить степень влияния природы заместителей в гидрохиноне на кинетические характеристики реакции, в настоящей работе проведено изучение реакции указанного хинонмоноимина с 2,5-диметил-1,4-гидрохиноном, являющегося близким аналогом 2,5-ди-*трет*-бутил-1,4-гидрохинона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика очистки растворителя хлорбензола описана ранее [2]. N-Фенил-1,4-хинонмоноимин (QMI) синтезировали из 4-гидроксидифениламина (H_2QMI) путем окисления последнего при помощи PbO_2. 2,5-Диметил-1,4-гидрохинон (H_2Q) был любезно предоставлен И.К. Якущенко, синтез проводился по методике [3]. Перед использованием оба реактива (хинонмоноимин и гидрохинон) были дополнительно очищены методом препаративной жидкостной хроматографии на SiO_2 (УФ-детектор), в качестве элюентов использовались бинарные смеси эфира с гексаном и этилацетата с бензолом соответственно.

Кинетику реакции изучали спектрофотометрическим методом. Опыты проводились при температуре 298.2 K при барботаже аргона в термостатированной кварцевой кювете–реакторе (объем 8.5 мл, длина оптического пути 2.0 см), встроенной в кюветное помещение спектрофотометра Specord UV VIS. По ходу опытов непрерывно регистрировали изменения оптической плотности при λ = 450 нм (ε = 2995 л/(моль см)), в максимуме полосы поглощения хинонимина. В предварительных опытах установлено, что на указанной длине волны также поглощает образующийся в реакции 2,5-диметил-1,4-хинон (Q), однако его поглощением можно пренебречь из-за малого коэффициента экстинкции (ε = 21 л/(моль см)).

Кинетические закономерности реакции изучались по начальным скоростям (w_{QMI}) расходования хинонимина, когда можно не учитывать влияние продуктов. Численные значения w_{QMI} определяли с помощью обработки кинетических кривых расходования хинонимина QMI по эмпирическому уравнению

$$\ln(a + \ln[QMI]) = b + ct,$$

где a, b и c – подбираемые постоянные. В этом случае

$$w_{QMI} = c[QMI]_0(\ln[QMI]_0 + a).$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При выбранных условиях эксперимента (T = = 298.2 K, концентрации реагентов ~10^{-4}–10^{-3} моль/л) реакция QMI с H_2Q протекает быстро и практически необратимо. Продуктами являются 4-гидроксидифениламин (H_2QMI) и 2,5-диметил-1,4-гидрохинон (Q), образование которых

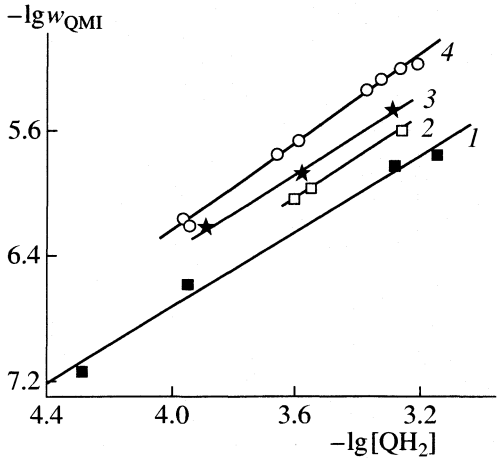


Рис. 1. Определение порядков реакции по H_2Q. Постоянные в сериях концентрации QMI (моль/л) × 10^4: *1* – 1.95 (n_{H_2Q} = 1.19 ± 0.09), *2* – 4.0 (n_{H_2Q} = 1.27 ± 0.04), *3* – 6.48 (n_{H_2Q} = 1.25 ± 0.07), *4* – 10.2 (n_{H_2Q} = 1.38 ± ± 0.04).

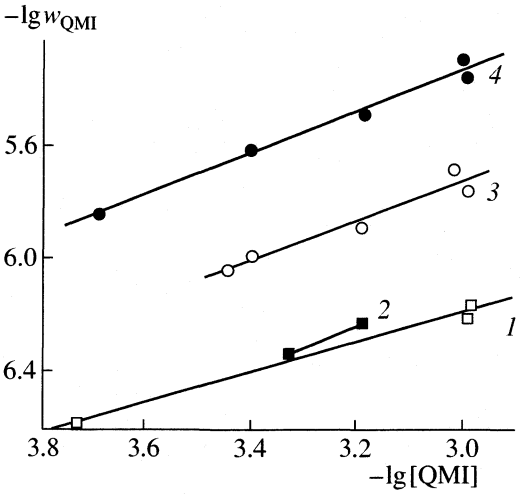
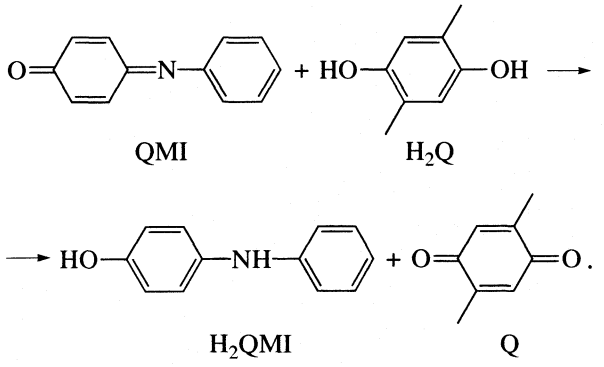


Рис. 2. Определение порядков реакции по QMI. Постоянные в сериях концентрации H_2Q (моль/л) × 10^4: *1* – 1.12 (n_{QMI} = 0.53 ± 0.04), *2* – 1.35 (n_{QMI} = 0.75), *3* – 2.54 (n_{QMI} = 0.72 ± 0.11), *4* – 5.0 (n_{QMI} = 0.74 ± 0.05).

доказывается методом жидкостной хроматографии



Реакция протекает по сложному механизму, на что указывают дробные порядки n_{H_2Q} и n_{QMI} по компонентам: n_{H_2Q} = 1.2–1.35 и n_{QMI} = 0.55–0.75 (рис. 1, 2).

Для проверки предположения о цепном механизме реакции были проведены опыты в присутствии инициатора, в качестве которого использовался тетрафенилгидразин $Ph_2N–NPh_2$ (ТРН). Это вещество при своем распаде образует дифениламинильные радикалы $Ph_2N^{\bullet}$, которые очень энергично ($k \sim 10^8$ л/(моль с) [4]) реагируют с фенолами и гидрохинонами, обмениваясь на соответствующие феноксильные или оксифеноксильные (семихинонные) радикалы. При T = 298.2 K константа скорости инициирования ТРН имеет значение $k_i = 3.91 \times 10^{-7}$ $с^{-1}$ [2]. Эксперимент показал, что в присутствии инициатора скорость реакции QMI с H_2Q увеличивается, причем между w_i и w^2_{QMI} имеется линейная зависимость (рис. 3). Это свидетельствует о том, что реакция протекает по цепному механизму с квадратичным обрывом цепей. Прямые на рис. 3 отсекают положительные отрезки на оси ординат, что указывает на то, что в отсутствие инициатора образование радикалов идет за счет процессов в самой системе QMI + + H_2Q. Данные, представленные на рис. 3, позволяют сделать ориентировочную оценку длины цепи: прирост w_i на ~10^{-9} моль/(л с) вызывает уве-

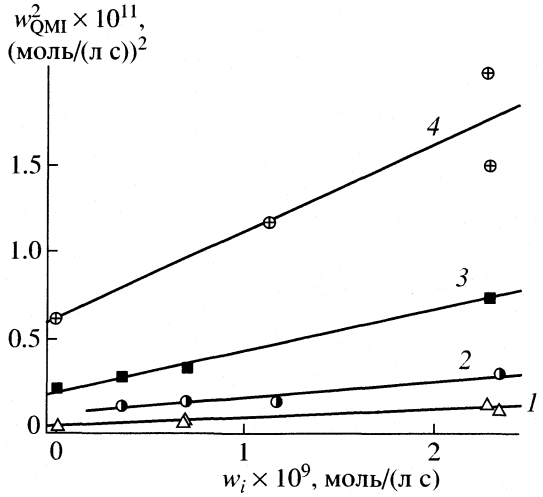


Рис. 3. Линейные зависимости w^2_{QMI} от w_i. Концентрации QMI и H_2Q (моль/л) × 10^4: *1* – 1.95 и 1.3, *2* – 1.95 и 2.7, *3* – 1.95 и 5.3, *4* – 4.0 и 5.8. Хлорбензол, 298.2 K.

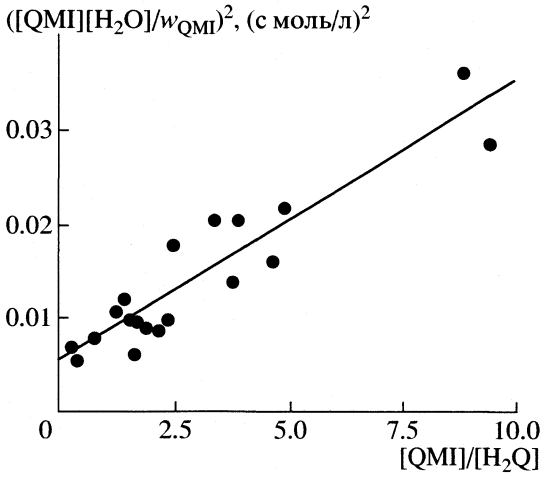


Рис. 4. Обработка экспериментальных данных в отсутствие инициатора в координатах уравнения (VI).

личение величины w_{QMI} на ~10^{-7} моль/(л с), откуда длина цепи $\nu = \Delta w_{QMI}/\Delta w_i \sim 10^2$ звеньев.

Можно предположить, что реакция протекает по механизму, аналогичному предложенному ранее для реакции QMI с 2,5-ди-*трет*-бутил-1,4-гидрохиноном [1, 2]. Этот механизм можно записать в виде следующей схемы реакций:

$$TPH \longrightarrow Ph_2N^{\bullet} \xrightarrow{H_2Q} HQ^{\bullet},$$

$$QMI + H_2Q \longrightarrow HQMI^{\bullet} + HQ^{\bullet}, \quad (1)$$

$$QMI + HQ^{\bullet} \longrightarrow HQMI^{\bullet} + Q, \quad (2)$$

$$HQMI^{\bullet} + H_2Q \longrightarrow H_2QMI + HQ^{\bullet}, \quad (3)$$

$$HQMI^{\bullet} + HQMI^{\bullet} \longrightarrow H_2QMI + QMI, \quad (4)$$

$$HQMI^{\bullet} + HQ^{\bullet} \longrightarrow H_2QMI + Q(QMI + H_2Q), \quad (5)$$

$$HQ^{\bullet} + HQ^{\bullet} \longrightarrow H_2Q + Q. \quad (6)$$

В этой схеме через $HQMI^{\bullet}$ обозначены семихинонные радикалы, которые образуются при присоединении атома H к хинонимину QMI или при отрыве атома H от 4-гидроксидифениламина H_2QMI. Это могут быть как 4-оксидифениламинильные $HO\text{-}C_6H_4\text{-}N^{\bullet}\text{-}C_6H_5$, так и 4-анилинофеноксильные $^{\bullet}O\text{-}C_6H_4\text{-}NH\text{-}C_6H_5$-радикалы. Для упрощения мы допускаем, что их реакционные способности в однотипных реакциях близки.

Согласно схеме, зарождение цепей в отсутствие инициатора идет по реакции (1) прямого взаимодействия QMI с H_2Q, а обрыв цепей происходит на стадиях (4)–(6) гомо- и кросс-диспропорционирования радикалов $HQMI^{\bullet}$ и $HQ^{\bullet}$. Продолжение цепи осуществляется в чередующихся стадиях (2) и (3). Быстрое протекание стадии (2) объясняется высокой водорододонорной активностью семихинонных радикалов $HQ^{\bullet}$ в реакции с QMI, что связано с низкой прочностью связи H–O в радикале $HQ^{\bullet}$ (в простейшем незамещенном 4-гидроксифеноксильном радикале D_{OH} = 226 кДж/моль [5]).

Выше отмечалось, что длина цепи реакции составляет несколько сотен звеньев. Отсюда следует, что при поиске выражения для скорости реакции можно воспользоваться уравнением длинных цепей, которое в данном случае выполняется с высокой точностью

$$w_{QMI} = k_2[QMI][HQ^{\bullet}] = k_3[HQMI^{\bullet}][H_2Q]. \quad (I)$$

Из (I) можно выразить концентрации радикалов $HQMI^{\bullet}$ и $HQ^{\bullet}$ через скорость реакции

$$[HQ^{\bullet}] = w_{QMI}/k_2[QMI],\ [HQMI^{\bullet}] = w_{QMI}/k_3[H_2Q]. \quad (II)$$

Подставив (II) в уравнение стационарного режима

$$k_1[QMI][H_2Q] + 0.5w_i = \\ = k_4[HQMI^{\bullet}]^2 + k_5[HQMI^{\bullet}][QH^{\bullet}] + k_6[HQ^{\bullet}]^2, \quad (III)$$

получим следующее выражение для (квадрата) скорости реакции

$$w_{QMI}^2 = \\ = \frac{k_2^2k_3^2[QMI]^2[H_2Q]^2(k_1[QMI][H_2Q] + 0.5w_i)}{k_4k_2^2[QMI]^2 + k_5k_2k_3[H_2Q][QMI] + k_6k_3^2[H_2Q]^2}. \quad (IV)$$

В отсутствие инициатора, т.е. при $w_i = 0$, уравнение (IV) упрощается и может быть записано следующим образом:

$$\left(\frac{[QMI][H_2Q]}{w_{QMI}}\right)^2 = \\ = \frac{k_5}{k_1k_2k_3} + \frac{k_4}{k_1k_3^2}\frac{[QMI]}{[H_2Q]} + \frac{k_6}{k_1k_2^2}\frac{[H_2Q]}{[QMI]}. \quad (V)$$

Обозначив левую часть этого равенства через Y, а отношение $[QMI]/[H_2Q]$ – через X, уравнение (V) можно записать в следующем виде:

$$Y = a + bX + c(1/X), \quad (VI)$$

где a, b и c – соответствующие параметры уравнения (V).

Результаты обработки данных в отсутствие инициатора в координатах X–Y уравнения (VI) представлены на рис. 4. Видно, что в пределах ошибки эксперимента все точки укладываются на одну прямую. Это означает, что последний член в правой части уравнения (VI) пренебрежимо мал, т.е. при выбранных условиях проведения эксперимента можно не учитывать реакцию обрыва цепей (6) в представленной выше кинетической схеме. По величинам отсечения на оси ординат

и тангенса угла наклона прямой на рис. 4 находим следующие значения кинетических параметров реакции QMI с H_2Q: $k_5/k_1k_2k_3$, (моль с/л)^2 = (5.6 ± ± 1.1) × 10^{-3}, [(4.5 ± 0.5) × 10^{-4}]; $k_4/k_1k_3^2$, (моль с/л)^2 = = (2.9 ± 0.3) × 10^{-3}, [(9.4 ± 0.3) × 10^{-4}]. (В квадратных скобках даны значения для реакции QMI с 2,5-ди-*трет*-бутил-1,4-гидрохиноном [2].)

Для упрощения введем параметр $\alpha = k_3k_5/k_2k_4$ и из представленных данных найдем его численное значение: $\alpha = 1.90 \pm 0.58$. Тогда, пренебрегая реакцией (6), из (IV) можно получить следующее соотношение, которое удобно использовать для обработки экспериментальных данных в присутствии инициатора

$$\frac{[QMI] + \alpha[H_2Q]}{[QMI]^2[H_2Q]^3} w_{QMI}^2 = \frac{k_1k_3^2}{k_4} + \frac{0.5k_3^2 w_i}{k_4[QMI][H_2Q]} \quad (VII)$$

или

$$Z = \frac{k_1k_3^2}{k_4} + \frac{0.5k_3^2}{k_4} U. \quad (VIIa)$$

Уравнение (VIIa) хорошо согласуется с результатами опытов (рис. 5). Параметры прямой на рис. 5 имеют следующие значения:

$$k_1k_3^2/k_4, \text{ (л/(моль с))}^2 = (4.35 \pm 0.60) \times 10^2,$$

$$[(1.09 \pm 0.05) \times 10^3];$$

$$0.5k_3^2/k_4, \text{ (л/(моль с))} = (5.71 \pm 0.26) \times 10^4,$$

$$[(8.30 \pm 0.02) \times 10^4].$$

В квадратных скобках даны значения, для реакции QMI с 2,5-ди-*трет*-бутил-1,4-гидрохиноном [2].

Из этих данных получаем абсолютное значение константы скорости реакции (1) $k_1 = (3.81 \pm \pm 0.73) \times 10^{-3}$ л/(моль с). Допустив, что $k_4 = k_5 = 8 \times \times 10^8$ л/(моль с) (среднее значение несильно различающихся величин для изученных реакций ряда других семихинонных радикалов [6]), из представленных выше данных можно найти абсолютные значения констант скорости реакций продолжения цепи k_3 и $k_2 = k_3/\alpha$. При этом все элементарные стадии цепной реакции QMI с H_2Q становятся охарактеризованными значениями или надежными оценками констант скорости k (л/(моль с)) при 298.2 K (для сравнения в квадратных скобках представлены аналогичные данные для цепной реакции QMI с 2,5-ди-*трет*-бутил-1,4-гидрохиноном [2])

$$QMI + H_2Q \longrightarrow HQMI^{\cdot} + HQ^{\cdot},$$

$$k_1 = (3.8. \pm 0.7) \times 10^{-3}, [3.2 \times 10^{-3}];$$

$$QMI + HQ^{\cdot} \longrightarrow HQMI^{\cdot} + Q,$$

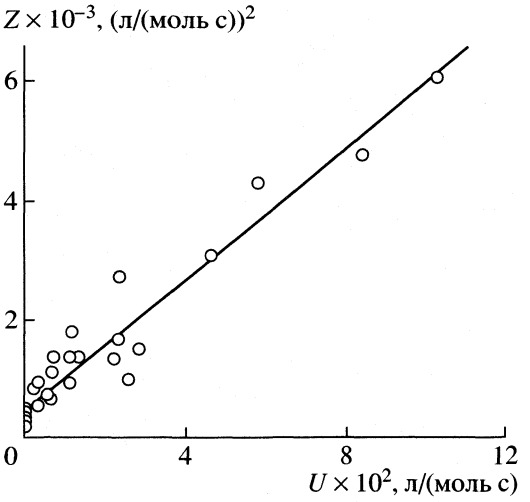


Рис. 5. Обработка экспериментальных данных в присутствии инициатора в координатах *Z*–*U* уравнения (VIIa).

$$k_2 = (5.0 \pm 2.0) \times 10^6, [3.5 \times 10^7];$$

$$HQMI^{\cdot} + H_2Q \longrightarrow H_2QMI + HQ^{\cdot},$$

$$k_3 = (9.6 \pm 0.9) \times 10^6, [1.7 \times 10^7];$$

$$HQMI^{\cdot} + HQMI^{\cdot} \longrightarrow H_2QMI + QMI,$$

$$k_4 = 8 \times 10^8*, [8 \times 10^8*];$$

$$HQMI^{\cdot} + HQ^{\cdot} \longrightarrow H_2QMI + Q,$$

$$k_5 = 8 \times 10^8* [8 \times 10^8*];$$

$$(QMI + H_2Q).$$

Для двух последних реакций приведены предположительные оценки константы скорости.

Цепной механизм объясняет дробные порядки реакции по компонентам. Исключив реакцию (6), из соотношения (IV) получим следующее выражение для w_{QMI}

$$w_{QMI} = (k_1k_2)^{1/2} k_3 \frac{[QMI][H_2Q]^{3/2}}{(k_2k_4[QMI] + k_3k_5[H_2Q])^{1/2}}, \quad (VIII)$$

из которого следует, что в отсутствие инициатора ожидаемые значения n_{H_2Q} и n_{QMI} лежат в диапазонах $1.5 > n_{H_2Q} > 1$ и $1 > n_{QMI} > 0.5$. Это полностью согласуется с экспериментом.

В заключение рассмотрим вопрос о длине цепи ν, т.е. о среднем числе молекул QMI, восстанавливающихся в H_2QMI в расчете на один образующийся радикал. Из (VIII) получается следующее выра-

Длины цепей изученных реакций

$[QMI] \times 10^4$	$[H_2O] \times 10^4$	ν
1	10	1937 (6940)
5	5	1611 (4360)
10	1	357 (1640)

жение для ν в случае реакции в отсутствие инициатора

$$\nu = \frac{w_{QMI}}{2w_1} = \frac{k_3}{2k_1^{1/2}}\left(\frac{k_2[H_2Q]}{k_2k_4[QMI] + k_3k_5[H_2Q]}\right)^{1/2}. \quad (IX)$$

Используя это выражение и представленные выше значения констант скорости отдельных стадий, рассчитаем длины цепей реакции QMI с 2,5-диметил-1,4-гидрохиноном и изученной ранее реакции QMI с 2,5-ди-*трет*-бутил-1,4-гидрохиноном (в скобках) при одних и тех же концентрациях реагентов, моль/л (таблица).

Длина цепи реакции QMI с 2,5-диметил-1,4-гидрохиноном в 2–5 раз меньше, чем реакции QMI с 2,5-ди-*трет*-бутил-1,4-гидрохиноном.

Таким образом, в настоящей работе обнаружена и изучена новая цепная реакция хинонмонимина с 2,5-диметил-1,4-гидрохиноном. Реакция протекает по механизму, аналогичному предложенному ранее для реакции этого же хинонимина с 2,5-ди-*трет*-бутил-1,4-гидрохиноном. Сравнение кинетических данных для этих двух реакций свидетельствует о том, что небольшие изменения в природе заместителей в гидрохиноне оказывают сильное влияние на константы скорости элементарных стадий, что отражается и на важнейшей экспериментально измеряемой характеристике реакции – ее длине цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Варламов В.Т.* // Докл. АН. 1993. Т. 332. № 4. С. 457.
2. *Варламов В.Т.* // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 6. С. 836.
3. *Kehrman F., Stiller Th. E.* // Chem. Ber. 1912. B. 45. S. 3346.
4. *Варламов В.Т., Денисов Н.Н., Надточенко В.А., Марченко Е.П.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 6. С. 833.
5. *Denisov E.T., Denisova T.G.* Handbook of Antioxidants. Boca Raton – New York: CRC Press, 2000. 289 p.
6. *Wong S.K., Sytnyk W., Wan J.K.S.* // Canad. J. Chem. 1972. V. 50. P. 3052.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 845–849

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ТИТАНА, ЗАКРЕПЛЕННОГО НА ЦЕОЛИТЕ И СИЛИКАГЕЛЕ

© 2004 г. Е. В. Макшина, А. Л. Кустов, Б. В. Романовский, Д. С. Терещенко, А. И. Болталин

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

Поступила в редакцию 13.05.2003 г.

Показано, что окислительная деградация $Ti(OEt)_4$ и $Ti(CF_3COOH)(OH)_3$, адсорбированных на цеолите и силикагеле, приводит к изменению их кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств в результате образования на поверхности носителей высокодисперсных частиц TiO_2. Установлено, что при модифицировании цеолита оксидом титана увеличивается как общая скорость превращения MeOH, так и селективность цеолитного катализатора в парциальном окислении метанола; введение оксида титана в силикагель приводит к появлению кислотных центров и позволяет получить высокоселективные катализаторы получения формальдегида.

Свойства наночастиц металлов и оксидов существенным образом зависят от их размеров и резко отличаются от свойств как изолированных атомов и молекул, так и объемных тел. Одна из главных трудностей при получении ультрадисперсных систем связана с большим избытком поверхностной энергии, делающим их термодинамически неустойчивыми и стремящимися к агрегации в крупные частицы, что приводит к потере уникальных свойств наноматериалов. В связи с этим в последние годы получило развитие новое направление – создание композитных наноматериалов, в которых ультрадисперсные частицы стабилизированы в пористых неорганических телах, где их размер и форма определяются топологическими особенностями свободных пространств матрицы. В этом отношении почти идеальными матрицами являются микро- и мезопористые молекулярные сита, обладающие пространственно упорядоченной системой каналов и полостей строго определенных диаметров, которые варьируют в пределах от 0.3 до 30 нм [1].

В настоящей работе получены и исследованы наносистемы на основе малых кластеров оксида титана, включенных в матрицу микропористого цеолита и мезопористого силикагеля. Оксид титана – широко распространенный каталитический и фотокаталитический материал, и поэтому получение его в высокодисперсном состоянии представляет не только научный, но и практический интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных матриц использовали синтетический цеолит NaY с соотношением SiO_2/Al_2O_3 = 5.1 и силикагель марки Силохром С-120. Порошок цеолита предварительно прессовали в таблетки, которые затем измельчали и отбирали фракцию 0.25–0.5 мм; продажный силикагель имел размер частиц 0.3–0.5 мм.

Тетраэтоксид титана[1] и основной трифторацетат титана использовали как соединения-предшественники (прекурсоры). Основной трифторацетат титана получали при нагревании в течение 2 ч порошка металлического Ti в трехкратном избытке 50%-ной трифторуксусной кислоты. Затем раствор оставляли на воздухе при комнатной температуре до полного удаления растворителя (при этом его цвет изменялся от ярко-фиолетового до светло-желтого); обезвоженный препарат получали в виде твердой устойчивой на воздухе стеклообразной массы. Идентификацию синтезированного $Ti(CF_3COO)(OH)_3$ (суспензии в вазелиновом масле и гексахлорбутадиене) проводили по ИК-спектрам, полученным на спектрометре P-E 1600 FTIR в области 4000–400 $см^{-1}$.

Нанесение прекурсоров на цеолит NaY и SiO_2 проводили методом "пропитки по влагоемкости": количество вещества, необходимое для получения заданного содержания титана, разбавляли максимальным количеством растворителя, которое может полностью абсорбироваться пористым материалом. В случае $Ti(OEt)_4$ использовали его раствор в гексане, а пропитку проводили в атмосфере сухого аргона, чтобы исключить гидролиз прекурсора. В случае $Ti(CF_3COO)(OH)_3$ пропитку носителей проводили водно-метанольным раствором, поскольку этот прекурсор устойчив к гидролизу.

[1] Тетраэтоксид титана был нам любезно предоставлен Н.Я. Туровой.

Таблица 1. Характеристики исходных носителей и полученных образцов

Образец	s, м^2/г	d, нм	Ti, мас. %	
			ожидаемое	полученное
NaY	663	0.8	–	–
SiO_2	120	30	–	–
0.2TiO_2/NaY-I	660	0.8	0.2	0.21
0.2TiO_2/SiO_2-I	120	30	0.2	0.27
2.0TiO_2/NaY-I	606	0.8	2	–
1.0TiO_2/SiO_2-I	108	30	1	–
2.0TiO_2/NaY-II	12	0.8	2	2.03
2.0TiO_2/SiO_2-II	87	30	2	3.15
TiO_2 + NaY	–	–	2	–

Примечание. Первая цифра в обозначении образца – мас. % Ti, последняя указывает на тип прекурсора (I – $Ti(OFt)_4$, II – $Ti(CF_3COO)(OH)_3$), s – удельная поверхность, d – средний размер пор.

После пропитки образцы подсушивали на воздухе, а затем прогревали в токе воздуха при 450–550°C в течение 4 ч. (Полученные таким способом образцы обозначены как TiO_2/NaY и TiO_2/SiO_2.) Для сравнения также готовили механическую смесь индивидуального оксида титана и цеолита NaY. Порошок цеолита небольшими порциями добавляли к оксиду титана и тщательно растирали смесь в ступке (этот образец обозначен как TiO_2 + NaY).

Элементный анализ полученных образцов на содержание переходного металла проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Удельную поверхность исходных носителей и образцов с нанесенным оксидом титана определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота при 77 K на сорбтометре ASAP 2000N фирмы Micromeritics. Температурно-программированое восстановление (ТПВ) образцов проводили по следующей методике. Навеску образца (200 мг) помещали в кварцевый реактор, нагревали до 200°C в токе аргона и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч. Затем температуру снижали до комнатной, заменяли аргон на смесь 3.5%H_2 + Ar и в режиме линейного подъема температуры (10 K/мин) регистрировали скорость поглощения водорода в интервале 20–900°C.

Исследование кислотных свойств исходных носителей и синтезированных образцов проводили методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака. Навеску образца помещали в кварцевый реактор, прогревали при 400°C в токе сухого воздуха и затем сухого азота. Далее образец охлаждали до комнатной температуры и насыщали аммиаком, пропуская через него ток NH_3 в течение 30 мин, затем реактор, заполненный аммиаком, оставляли на ночь. Перед ТПД образец с адсорбированным аммиаком нагревали до 100°C в токе сухого гелия для удаления физически сорбированного аммиака. Далее образец снова охлаждали до комнатной температуры и проводили программированную десорбцию, поднимая температуру со скоростью 5 K/мин до 800°C. Скорость десорбции аммиака определяли детектором по теплопроводности, соединенным с компьютером, при этом общее количество десорбированного NH_3 определяли по площади под кривой ТПД. Накопление и обработку информации проводили с помощью программно-аппаратурного комплекса "Экохром".

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Дрон-3М (излучение CoK_α); регистрацию дифрактограмм проводили в области углов 2θ = 5–50°.

Превращение метанола изучали в проточной системе при 200–300°C в режиме дифференциального реактора. Перед опытом катализатор нагревали в токе воздуха при 200°C в течение 2 ч. Затем в реактор подавали смесь метанола с воздухом (концентрация спирта ~3.5 об. %). Продукты реакции и непрореагировавший метанол анализировали хроматографически на набивной колонке длиной 3 м с Карбоваксом-20М при 50°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты химического анализа на содержание Ti и текстурные характеристики образцов представлены в табл. 1. Как и ожидалось, для образцов с содержанием титана ~0.2 мас. % не наблюдается уменьшения удельной поверхности (s). Однако с ростом содержания TiO_2 до 2 мас. % оно уже вполне заметно: для образца 2.0TiO_2/NaY-I величина s снижается от 660 до 610 м^2/г.

Неожиданные результаты были получены для образца 2.0TiO_2/NaY-II, для синтеза которого в качестве прекурсора использовали трифторацетат титана. Величина s для этого образца составила всего 12 м^2/г, в то же время на силикагеле как носителе она снижалась намного меньше – от 120 до 87 м^2/г. Такой эффект в случае цеолитного носителя можно было бы объяснить тем, что в водно-метанольном растворе значительная часть трифторацетата титана присутствует в виде олигомера, который не проникает в микропоры матрицы и осаждается на ее внешней поверхности, а после окислительной термообработки образует плотный слой оксида, блокирующий устья цео-

литных пор; в случае же мезопористого носителя SiO_2 эффект блокировки отсутствует.

Однако такие предположения не подтверждаются результатами рентгенофазового анализа (РФА) для образца $2.0TiO_2$/NaY-II, которые показывают, что при обработке цеолита NaY раствором трифторацетата титана с последующим прокаливанием происходит разрушение кристаллической структуры матрицы. По-видимому, достаточно сильная трифторуксусная кислота ($pK_a = 0.23$), присутствующая в небольших количествах в растворе прекурсора, или продукты его окислительной деградации реагируют с материалом носителя и приводят к его разрушению.

Температурно-программированное восстановление (ТПВ) водородом образцов, подвергнутых окислительной обработке при 550°C, показало, что поглощения водорода в интервале от 20 до 900°C не происходит. Этого и следовало ожидать, поскольку, по данным [2], восстановление диоксида титана водородом протекает лишь выше 1000°C. Таким образом, данные ТПВ показывают, что в результате окисления при 550°C адсорбированного на носителе прекурсора происходит его полное разложение с образованием оксида титана.

Данные по кислотным свойствами образцов приведены в табл. 2. Видно, что все образцы характеризуются наличием слабых кислотных центров, которые дают максимум при 170–200°C на кривых ТПД аммиака. Однако общее количество десорбированного аммиака заметно различается, при этом необходимо отметить, что вклад собственной кислотности цеолитного носителя NaY в эту величину довольно значителен, тогда как кислотность SiO_2 практически равна нулю. Поэтому приведенные в табл. 2 величины адсорбции NH_3 были рассчитаны из кривых ТПД с учетом кислотности носителя. Поскольку адсорбция аммиака происходит на кислотных центрах, принадлежащих оксиду титана, то можно предположить, что различие в кислотности этих образцов связано с различной дисперсностью TiO_2 и, следовательно, различным отношением поверхностных и объемных атомов Ti. Действительно, число молекул NH_3, приходящихся на одну молекулу TiO_2, в ~3 раза больше в случае образца $2.0TiO_2$/NaY-I, что свидетельствует о существенно большей дисперсности оксида титана.

Различия в физико-химических свойствах образцов, отмеченные выше, четко проявляются и в их каталитической активности в модельной реакции превращения метанола. На рис. 1 сопоставлены величины общей скорости превращения метанола и скорости его превращения в формальдегид для образцов на основе NaY. Из этих данных видно, что образец $2.0TiO_2$/NaY-I проявляет наибольшую активность; активность образца $0.2TiO_2$/NaY-I

Таблица 2. Кислотность образцов по данным ТПД-NH_3

Образец	c	t_{max}, °C	N
$2.0TiO_2$/NaY-I	0.144	204	0.34
$1.0TiO_2/SiO_2$-I	0.025	181	0.12

Обозначения: c – общее содержание NH_3, ммоль/г; N – число молекул NH_3, приходящихся на одну молекулу TiO_2; t_{max} – температура максимума.

сравнима с активностью исходного цеолитного носителя, т.е. введение в цеолит малых количеств оксида титана не приводит к заметному изменению каталитической активности. В то же время для механической смеси оксида титана с цеолитом, содержащей на порядок большее количество Ti, скорость превращения метанола уступает таковой не только для образца с 0.2 мас. % TiO_2, но и для исходного цеолита NaY. Этот факт, по-видимому, объясняется тем, что при получении механической смеси путем ее растирания с последующим прокаливанием происходит частичная блокировка пор носителя оксидом титана. Образец же $2.0TiO_2$/NaY-II, как и ожидалось, показал очень низкую активность, так как в процессе его приготовления происходила аморфизация цеолита.

Как известно [3.4], реакция окисления метанола на цеолитных катализаторах в интервале 200–300°C идет по двум основным направлениям: дегидратации с образованием диметилового эфира и парциального окисления до формальдегида (CH_2O), причем оба этих первичных продукта могут далее окисляться до CO_2 и H_2O, что иллюстрирует приводимая ниже схема:

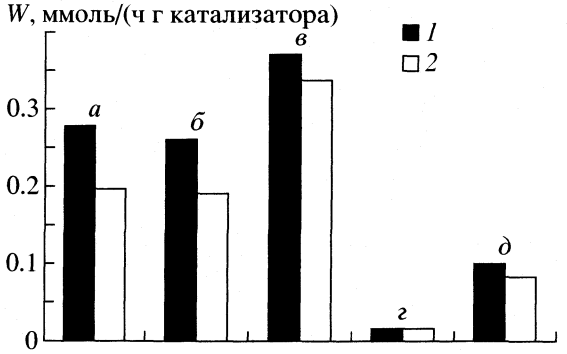
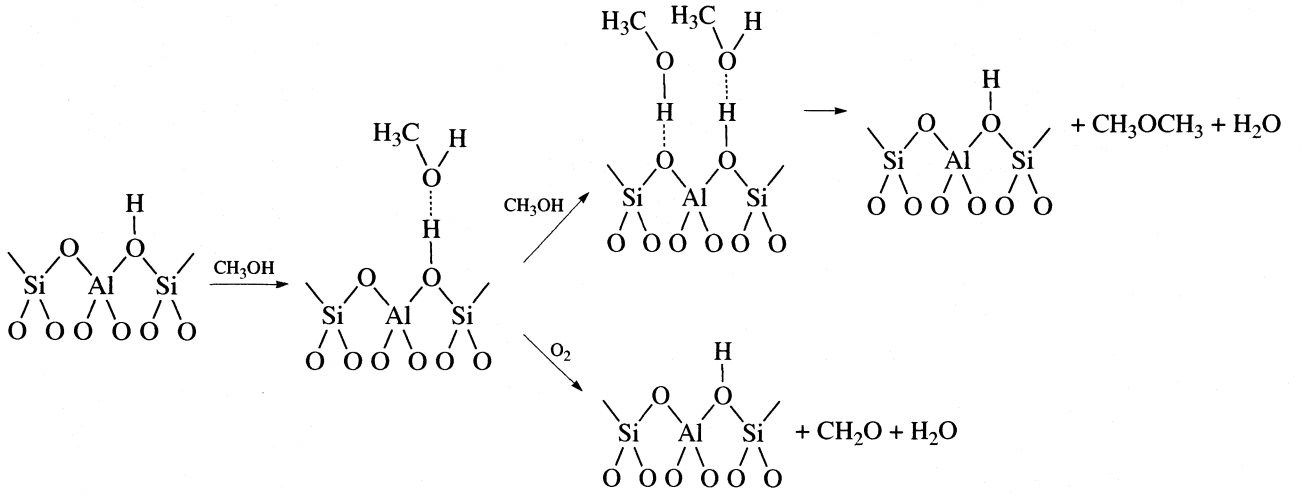


Рис. 1. Общая скорость превращения метанола (*1*) и скорость образования формальдегида (*2*) при 200°C для образцов: *а* – NaY, *б* – $0.2TiO_2$/NaY-I, *в* – $2.0TiO_2$/NaY-I, *г* – $2.0TiO_2$/NaY-II, *д* – TiO_2 + NaY.



Первая стадия процесса – адсорбция молекул метанола на бренстедовских кислотных центрах, а дальнейшее превращение идет по двум параллельным маршрутам. С одной стороны, при адсорбции двух молекул метанола на кислотном и основном центрах происходит образование диметилового эфира; с другой, при наличии окислительного центра вблизи адсорбированной молекулы MeOH происходит ее окисление с образованием формальдегида. В качестве окислительного центра здесь может выступать как непосредственно оксид титана(IV), так и малые примеси оксида железа(III), присутствующие в исходном цеолите (~0.06 мас. %). В рамках этой схемы повышение общей скорости превращения метанола при переходе от цеолитного носителя NaY к катализатору 2.0TiO_2/NaY-I объясняется увеличением кислотности образцов за счет введения оксида титана.

В то же время из рис. 2, где приведена температурная зависимость скорости образования формальдегида на носителе NaY и образце 2.0TiO_2/NaY-I, видно, что введение оксида титана в цеолит приводит к весьма заметному увеличению окислительной способности катализатора. Единственными окислительными центрами в исходном цеолите могут быть только примесные катионы Fe^{3+}, которые в таких же концентрациях присутствуют и в образцах, содержащих TiO_2. Естественно поэтому полагать, что за возрастание скорости окисления спирта в формальдегид в случае образца 2.0TiO_2/NaY-I ответственны активные центры, формирующиеся при введении оксида титана в носитель. В то же время скорость полного окисления метанола в CO_2 существенно выше на исходном цеолите, чем в случае TiO_2, нанесенного на NaY или силикагель, как это видно из данных рис. 3. Последний результат может быть связан, в первую очередь, с невысокой активностью трудно восстанавливаемого оксида титана (IV) в полном окислении метанола по сравнению с активностью оксида железа (III), который легко восстанавливается и реокисляется в условиях реакции.

В случае образцов, для синтеза которых в качестве носителя использовали SiO_2, также наблюдается рост активности с увеличением содержания титана. При этом сам силикагель вообще не проявляет каталитической активности вплоть до 300°C, образцы же с нанесенным оксидом титана обладают заметной активностью в реакции превращения метанола только выше 250°C (рис. 2). Такой результат вполне понятен в рамках приведенной выше схемы превращения метанола. Действительно, во-первых как SiO_2, так и образец 1.0TiO_2/SiO_2-I обладают достаточно малой даже по сравнению с цеолитом NaY кислотностью. Во-вторых, для дальнейшего превращения адсорбированного метанола в диметиловый эфир необходимо наличие соседнего основного центра, который удерживает вторую молекулу спирта. Наличие таких бифункциональных кислотно-основных центров связано, в первую очередь, с атомами Al, отсутствующими в образцах на основе силикагеля. Это предположение подтверждается тем фактом, что скорость образования диметилового эфира в случае образцов на основе SiO_2 весьма незначительна и составляет лишь небольшую долю от общей скорости конверсии MeOH. Увеличение же скорости образования формальдегида (рис. 2) связано с тем, что в отсутствие оксида железа даже при повышенных температурах не происходит полного окисления формальдегида до CO_2 и H_2O, как в случае образцов на основе NaY. Следовательно, образцы на основе SiO_2 с низкой кислотностью и потому умеренной окислительной активностью вполне могут быть использованы как катализаторы селективного окисления метанола в формальдегид.

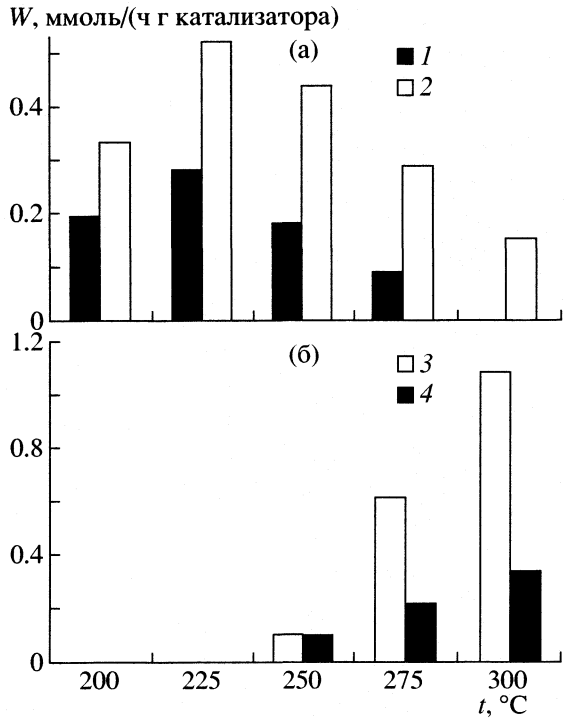


Рис. 2. Зависимости скорости образования формальдегида от температуры на образцах: *1* – NaY, *2* – $2.0TiO_2/NaY$-I, *3* – $0.2TiO_2/SiO_2$-I, *4* – $1.0TiO_2/SiO_2$-I.

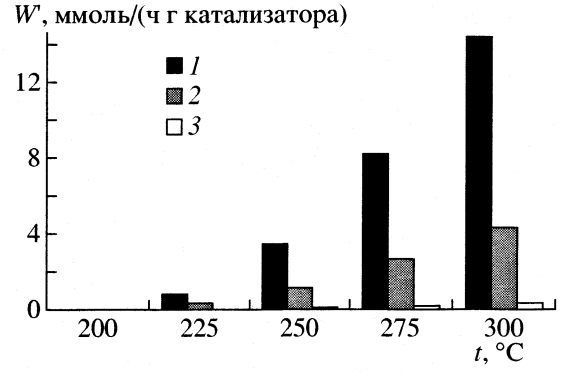


Рис. 3. Зависимости скорости образования CO_2 от температуры на образцах: *1* – NaY, *2* – $2.0TiO_2/NaY$-I, *3* – $1.0TiO_2/SiO_2$-I.

ВЫВОДЫ

Таким образом, полученные в работе результаты показывают, что модифицирование цеолита и силикагеля оксидом титана приводит к изменению как их кислотной, так и окислительной функции. Модифицирование цеолита оксидом титана приводит к увеличению скорости превращения метанола и, в то же время, уменьшает скорость образования двуокиси углерода, что позволяет увеличить селективность катализатора в парциальном окислении метанола. Однако, присутствие примесных количеств железа(III) и достаточно большая собственная кислотность цеолита не позволяют достичь полной конверсии метанола в формальдегид. В то же время, введение оксида титана в силикагель, не содержащий оксида железа и не обладающий собственной кислотностью, приводит к появлению кислотности и позволяет получить селективные катализаторы парциального окисления метанола.

Настоящая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 01-03-32142 и № 01-03-33306) и Программы по поддержке ведущих научных школ РФ (проект НШ № 1275.2003.3), а также в рамках грантов Правительства Москвы и фирмы ХАЛДОР ТОПСЕ А/О.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Брек Д.* // Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. С. 169.
2. *Лучинский Г.П.* // Химия титана. М.: Химия, 1971. С. 56.
3. *Kustov A.L., Moskovskaya I.F., Romanovsky B.V. et al.* // Recent Reports of the 12th ICC. Granada. 9–14 July, 2000. R097.
4. *Никитина Е.А., Михейкин И.Д.* // Тез. IV Всесоюз. конф. по механизмам каталитических реакций. М., 1986. Ч. 1. С. 225.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 850–853

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

ДИМЕРИЗАЦИЯ ГЕКСАФТОРБУТАДИЕНА-1,3 ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2004 г. Д. И. Москвин, А. А. Жаров, И. И. Яковлева

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 20.05.2003 г.

Исследованы термические превращения гексафторбутадиена-1,3 (ГФБ) при высоких давлениях до 1200 МПа и температурах до 130°С. Установлено, что в данных условиях основными продуктами являются димеры ГФБ, которые образуются по механизму [2 + 2]-циклоприсоединения. Найдено, что реакция димеризации ГФБ имеет второй порядок, значение объема активации при температуре 69°С составляет –16 см^3/моль, величина энергии активации, вычисленная по данным, полученным при 530 МПа, равна 91.2 ± 2 кДж/моль. Сделан вывод о бирадикальном механизме реакции димеризации ГФБ.

Превращения ГФБ при нагревании подробно изучали в [1, 2]. Показано, что при длительной выдержке в интервале температур от 100 до 300°С и аутогенном давлении ГФБ дает широкий набор продуктов: изомерные димеры различной структуры, тримеры и небольшое количество полимеров [1]. При этом состав продуктов реакции зависит от температуры, с повышением которой продукты реакции способны претерпевать вторичные превращения. Среди различных реакций ГФБ особый интерес вызывают реакции димеризации, которые могут сопровождаться образованием соединений с четырехчленным циклом (продукты [2 + 2]-циклоприсоединения) и шестичленным циклом ([4 + 2]-циклоприсоединения). В настоящей работе исследуется реакция димеризации ГФБ, протекающая по типу [2 + 2]-циклоприсоединения. Данная реакция, как известно, может идти по трем механизмам: согласованному, цвиттер-ионному и бирадикальному.

В [1] авторы приводят аргументы в пользу бирадикального механизма этой реакции. Для того чтобы получить дополнительную информацию о механизме димеризации, в настоящей работе предпринято исследование кинетики этой реакции при высоких давлениях и нахождение объема активации ($\Delta V_0^{\neq}$), по величине которого можно судить о механизме реакции.

Как сообщается в [3], характерными величинами $\Delta V_0^{\neq}$ при цвиттер-ионном механизме являются значения от –40 до –55 см^3/моль, для согласованного механизма – от –25 до –35 см^3/моль. В случае же бирадикального механизма данные малочисленны, но существует мнение, что эта величина должна быть ниже, чем для согласованного механизма и находиться в области от –10 до –20 см^3/моль.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты выполнялись на установке типа цилиндр–поршень (рис. 1). В таких установках величина давления (p), определяемая по соотношению площадей поршня пресса ($S_п$) и штока цилиндра высокого давления ($S_{шт}$) содержит ошибку, вызванную трением в уплотнениях

$$p = (S_п/S_{шт})p_{ман}, \quad (1)$$

где $p_{ман}$ – давление в цилиндре пресса, определяемое по манометру.

При этом давление при движении поршня из блока высокого давления больше, чем рассчитанное, и, наоборот, при перемещении поршня внутрь – меньше рассчитанного. Температура внутри реакцион-

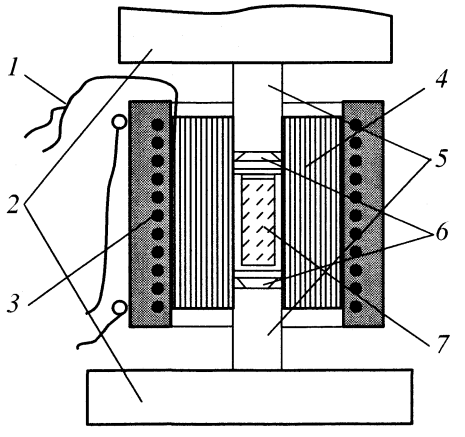


Рис. 1. Реакционный блок для проведения химических реакций при высоких давлениях: *1* – термопара, *2* – плиты пресса, *3* – электрическая печь, *4* – стальной блок высокого давления (ст. 45ХНМФА), *5* – штоки (ст. Р-18), *6* – медные уплотнения со стальными антиэкструзионными кольцами, *7* – ампула с реакционной смесью.

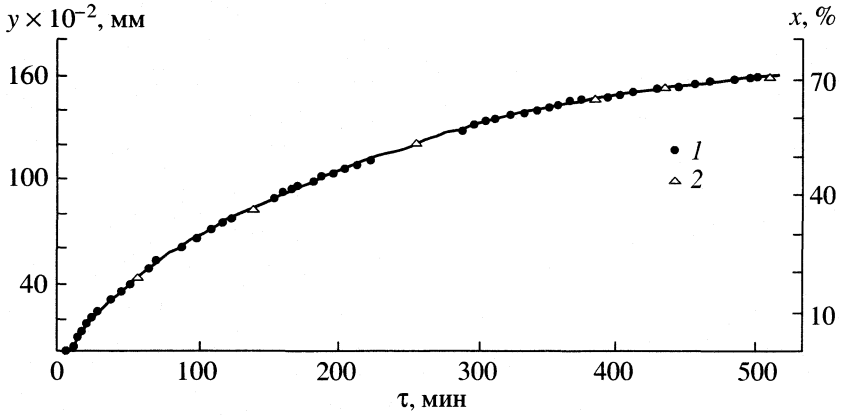


Рис. 2. Кинетика димеризации гексафторбутадиена при 92°C и 705 МПа (дилатометрический метод): *1* – экспериментальные точки, *2* – точки, рассчитанные, исходя из уравнения второго порядка; *y* – смещение поршня, *x* – выход димеров ГФБ, %.

ной ампулы точно неизвестна и всегда ниже температуры печи из-за тепловых потерь.

Для преодоления этих ошибок истинное давление в реакционном сосуде определяли, исходя из данных калибровки установки по фазовым переходам толуола [3] и ацетона [4], при этом, как и в экспериментах с ГФБ, работали в режиме движения поршня внутрь реакционного сосуда.

Поправки, связанные с разностью температур нагревательной печи и внутренней частью блока высокого давления печи, определяли с помощью термопары, введенной в центр реакционного сосуда, заполненного фторопластом-4.

В результате калибровок было найдено, что ошибка воспроизведения давления в реакционном сосуде составляет ±20 МПа при 1000 МПа, а при 400 МПа – ±10 МПа. Температура в реакторе воспроизводилась с точностью ±1.5°C при 200°C, и ±1°C при 100 °C. Ампула из фторопласта-4 (объемом 1.5 мл), служившая реактором, заполнялась жидким ГФБ (содержание основного вещества 99.5%) при температуре –25°C в атмосфере аргона.

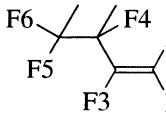
Продолжительность опыта составляла от 1 ч до 24 ч. После окончания эксперимента давление сбрасывали, блок высокого давления охлаждали до –15...–20°C; затем ампулу извлекали из блока, а реакционную смесь анализировали.

Часть экспериментов проводили на подобной установке, но с ампулой объемом 20 мл. В этих опытах измеряли смещение поршня с точностью 0.01 мм. Поскольку уменьшение объема реакционной смеси линейно связано с глубиной превращения, то тем самым находили зависимость величины превращения ГФБ в димер от времени (рис. 2).

Анализы реакционной смеси проводили методами ГЖХ (хроматограф Хром-4, хроматографическая колонка с фазой ХЕ-30, длиной 2 м) и на хромато-масс-спектрометре VG 7070E с использованием капиллярной колонки (25 м) с фазой SE-30. С целью идентификации продуктов реакции при высоких давлениях синтезировали димеры ГФБ по методике [1]. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрофотометре "Nicolet impact 410", ЯМР-F^{19} – на спектрометре ЯМР "Bruker AC-200p".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ИК-спектрах полученных димеров присутствуют интенсивные полосы поглощения 1780 $см^{-1}$, характерные для перфторвинильных групп. Каждый спектр ЯМР-F^{19} димеров ГФБ содержит шесть сигналов равной интенсивности: *цис*-изомер (δ $CFCl_3$), м. д.: –92.2 (F1), –108.7 (F2), –189.8 (F3), –181.1 (F4), АВ-спектр с параметрами: $\delta_A = -125.2$, $\delta_B = -131.3$, $^2J_{AB} = 220.9$ Гц, относящийся к CF_2-группе (F5 и F6); *транс*-изомер (δ $CFCl_3$), м. д.: –91.2 (F1), –107.6 (F2), –188.9 (F3), –168.4(F4), АВ-спектр с параметрами: $\delta_A = -125.8$ (F5), $\delta_B = -127.5$ (F6), $^2J_{AB} = 227.1$ Гц (АВ-система)



. Химические сдвиги и тонкая структура мультиплетов, обусловленная константой спин-спинового взаимодействия с точностью до измерений совпадает с приведенными в [1] данными ЯМР-F^{19}.

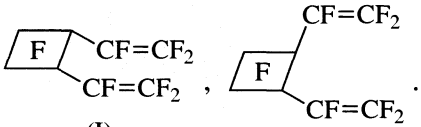
Совпадение хроматограмм димеров, полученных в экспериментах под давлением и независимым синтезом, на хроматографических колонках двух типов, совпадение масс-спектров, ИК- и ЯМР-F^{19}-спектров этих соединений с литературными данными [1] позволило сделать заключение, что основными продуктами превращений ГФБ при давлениях до 1000 МПа и температурах до 130°C яв-

Результаты экспериментов

t, °C	p, МПа	τ, ч	x(I)	x(II)
88	530	10	18.8	18.2
88	880	6.5	25.8	26.0
88	880	10	35.4	35.1
117	880	3	30.0	31.0*
107	1060	3	44.2	44.7
107	1060	10	24.1	25.5*

Обозначения: x – выход продуктов, %; в случаях, отмеченных звездочкой, остальные продукты – тримеры и полимер.

ляются димеры, строение которых соответствует формулам



(I)

(II)

Масс-спектр димера I: 324 (2) $[M]^+$, 255 (25) $[M\text{-}CF_3]^+$, 236 (10) $[M\text{–}CF_4]^+$, 224 (5) $[M\text{–}C_2F_4]^+$, 205 (13) $[M\text{–}C_2F_5]^+$, 186 (10) $[M\text{–}2CF_3]^+$, 162 (100) $[M\text{–}C_4F_6]^+$, 155 (15) $[M\text{–}C_2F_4\text{–}CF_3]^+$, 93 (49) $[M\text{–}C_4F_6\text{–}CF_3]^+$, 69 (24) $[CF_3]^+$, масс-спектр димера II: 324 (3) $[M]^+$, 255 (22) $[M\text{–}CF_3]^+$, 236 (8) $[M\text{–}CF_4]^+$, 224 (6) $[M\text{–}C_2F_4]^+$, 205 (12) $[M\text{–}C_2F_5]^+$, 186 (9) $[M\text{–}2CF_3]^+$, 162 (100) $[M\text{–}C_4F_6]^+$, 155 (13) $[M\text{–}C_2F_4\text{–}CF_3]^+$, 93 (35) $[M\text{–}C_4F_6\text{–}CF_3]^+$, 69 (20) $[CF_3]^+$.

В экспериментах при температурах выше 120°C и высоких глубинах конверсии ГФБ кроме димеров в реакционной смеси обнаруживались тримеры и небольшие количества полимера.

Выходы продуктов превращений ГФБ при разных температурах и давлениях представлены в таблице.

Из приведенных в таблице данных можно сделать вывод, что применение высокого давления позволяет получать димеры с выходом 90% (1060 МПа, 107°C, 3 ч), т.е. за время примерно в сто раз меньшее, чем при аутогенном давлении [1], т.е. синтез димеров ГФБ при высоком давлении имеет препаративное значение. При температурах опыта выше 120°C и давлениях более 1000 МПа в продуктах реакции значительно возрастает концентрация тримеров и полимера, суммарное количество которых может достигать 50%.

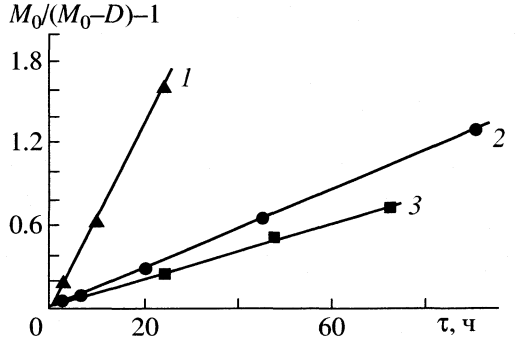


Рис. 3. Линейные анаморфозы кинетических данных реакции димеризации гексафторбутадиена при: *1* – 50°C, 880 МПа; *2* – 69°C, 530 МПа; *3* – 88°C, 530 МПа.

Таким образом, превращение ГФБ при высоких давлениях протекает преимущественно с образованием димеров. Строение димеров указывает на то, что реакция димеризации так же, как и при невысоких давлениях, протекает по механизму [2 + 2]-циклоприсоединения. Установлено, что в интервалах температур от 30 до 120°C и давлениях 200–1000 МПа ГФБ превращается практически полностью в циклический димер. При этом соотношение *цис*- и *транс*-изомеров димера ГФБ почти не изменяется с температурой и давлением, оставаясь близким к 1. Это означает, что скорости образования димеров I и II близки во всем исследованном интервале температур и давлений. Поэтому в дальнейшем под концентрацией димера (D) подразумевается сумма концентраций *цис*- и *транс*-изомеров. На рис. 3 представлены примеры зависимости $M_0/(M_0 - D)$, где M_0 – начальная концентрация ГФБ, от времени. Экспериментальные точки располагаются на прямой, т.е. подчиняются закону второго порядка.

На рис. 2 представлены результаты, полученные из зависимости смещения поршня пресса от времени. Связь усадки реакционной смеси с предельным выходом определяли методом ГЖХ.

Результаты, представленные на рис. 2 свидетельствуют о том, что реакция димеризации ГФБ имеет второй порядок по ходу реакции, и может быть описана уравнением

$$dD/d\tau = K_d(M_0 - D)^2, \qquad (2)$$

где K_d – константа скорости димеризации, л/(моль ч), M_0 – начальная концентрация ГФБ, (моль/л), D – концентрация димера ГФБ.

Дальнейшая работа посвящена расчету констант скоростей димеризации при различных температурах и давлениях. На рис. 4 представлены зависимости $\ln K$ (где $K = K_d M_0$)от $1/T$, при разных давлениях (прямые проведены по методу наименьших квадратов). Энергия активации и значение предэкспоненты (A), рассчитанные по уравнению Аррениуса для кривой при 530 МПа (при этом давлении наибольшее число экспериментальных точек) составляют $E_a = 91.2 \pm 2$ кДж/моль (21.8 ± ± 0.5 ккал/моль), а $\ln A = -28.0$.

Заметим, что с ростом давления происходит некоторое уменьшение энергии активации, а Аррениусовские прямые сходятся где-то в области температур от 630 до 670 K, т.е. существует ли-

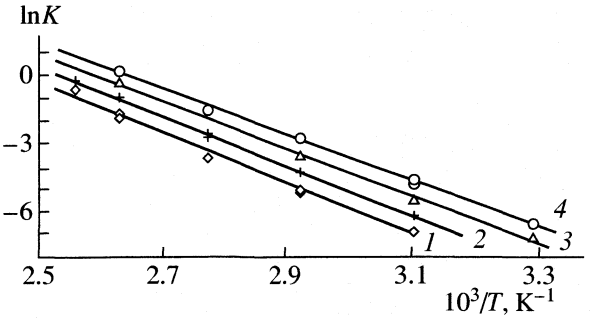


Рис. 4. Температурные зависимости реакции димеризации гексафторбутадиена при различных давлениях: *1* – 350, *2* – 530, *3* – 705, *4* – 880 МПа.

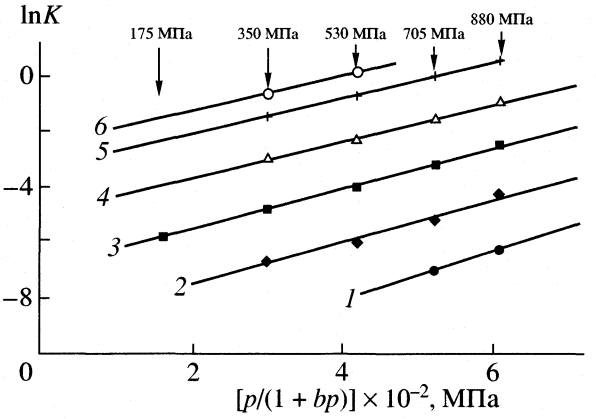


Рис. 5. Зависимости логарифмов констант скоростей димеризации гексафторбутадиена от величины $p/(1 + bp)$ при разных температурах: 31 (*1*), 50 (*2*), 69 (*3*), 88 (*4*), 107 (*5*), 117°C (*6*).

нейная связь между E_a и значениями предэкспонент, иными словами, наблюдается компенсационный эффект.

Как известно, величина объема активации (разность объемов реагентов в исходном и активированном состоянии) $\Delta V_0^{\neq}$ чувствительна к способу обработки экспериментальных данных. Для оценки влияния давления на константу димеризации и расчета $\Delta V_0^{\neq}$ было уравнение

$$\ln\frac{K_p}{K_0} = \frac{\Delta V_0^{\neq}}{RT}\frac{p}{1+bp}, \qquad (3)$$

где K_p, K_0 – константы димеризации при давлении p и атмосферном давлении соответственно, R – универсальная газовая постоянная, b – эмпирическая константа [5].

На рис. 5 представлены зависимости $\ln K$ от $p/(1 + bp)$, где $b = 5 \times 10^{-4}$ МПа$^{-1}$. Для построения зависимостей взяты усредненные экспериментальные данные из приведенных на рис. 4 изобар. Значение объема активации, рассчитанное для температуры 69°C, составило -19 ± 1 см^3/моль.

Как указывалось выше $K = K_d M_0$, поэтому в расчет величины $\Delta V_0^{\neq}$ необходимо ввести поправку на сжимаемость мономера. Эта поправка может быть оценена из данных, по сжимаемости $CClF_3$ и C_3H_6 [6]. Используя (1), рассчитана величина $\Delta V_0^{\neq}$ сжимаемости, которая оказалась близка к -3 см^3/моль. Таким образом, для константы реакции димеризации ГФБ значение $\Delta V_0^{\neq} = -16$ см^3/моль.

Данная величина, если исходить из результатов [3], позволяет сделать вывод о бирадикальном механизме образования переходного состояния. Этот факт подтверждает сделанные в [1] предположения о том, что димеризация гексафторбутадиена происходит по бирадикальному механизму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kasmina N.B., Antipin M.Y., Sereda S.V. et al.* // J. Fluorine Chemistry. 1993. V. 61. P. 57.
2. *Kasmina N.B., Antipin M.Y., Sereda S.V. et al.* // Ibid. 1993. V. 61. P. 85.
3. *Isaacs N.S.* Liquid Phase High Pressure Chemistry. 1981. P. 216.
4. *Дядин Ю.А., Зеленин Ю.М., Безуглов С.Г., Бондарюк И.В.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1978. № 7. С. 70.
5. *Шахова С.К.* Исследование пространственного строения и свойств переходного состояния в реакциях Дильса–Альдера и закономерности влияния давления на кинетические параметры этих реакций: Дис. … канд. хим. наук. М.: Ин-т орган. химии им. Н.Д. Зелинского, 1981. 148 с.
6. *Циклис Д.С.* Плотные газы. М.: Химия, 1977. 135 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 854–860

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 539.196

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ДИНАМИКИ ЯДЕР В СИСТЕМАХ С КВАЗИПЕРЕСЕЧЕНИЕМ ЭЛЕКТРОННЫХ ТЕРМОВ

© 2004 г. В. В. Еремин, Ю. Ю. Пахомова, Н. Е. Кузьменко

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

E-mail: vadim@educ.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 21.10.2003 г.

Исследована возможность применения кинетического подхода для моделирования экспериментов по фемтосекундной динамике элементарных реакций в системах с квазипересечением электронных термов. В рамках этого подхода движение волнового пакета по терму представлено системой последовательных реакций, а в области квазипересечения – параллельными реакциями первого порядка. Константы скорости элементарных стадий определены через вероятности неадиабатических переходов, классические времена движения по термам и число переходных состояний на каждом терме (последние два набора параметров являются управляющими в кинетических моделях).

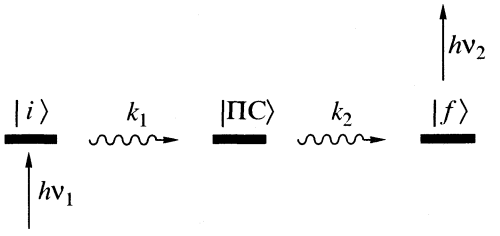
Построена кинетическая модель фотодиссоциации молекулы NaI. Изучена динамика заселенности переходных состояний и продукта реакции – атомарного натрия. Подбором числа переходных состояний на каждой кинетической ветви достигнуто полуколичественное согласие с экспериментальными данными.

Предложена кинетическая модель фотоизомеризации хромофора ретиналя, включающая две области квазипересечения термов и четыре ветви движения по двум диабатическим термам. Сравнение заселенностей переходных состояний и продуктов реакции с функциями заселенности, полученными методом эволюции волновых пакетов, показывает, что кинетическая модель качественно правильно описывает динамику реакции на временах порядка трех периодов движения.

В основе теоретического описания фемтосекундных экспериментов по исследованию элементарных реакций в реальном масштабе времени лежит метод квантовой динамики волновых пакетов [1, 2]. В последнее время активно развиваются альтернативные подходы к анализу ядерной динамики, один из них – кинетическое моделирование.

Впервые кинетическая модель была построена для реакций прямой диссоциации малых молекул. Эти реакции – одни из самых простых (и соответственно наиболее изученных), поскольку вся молекулярная динамика, приводящая к разрыву одной единственной связи, происходит на одной (реже двух) поверхности потенциальной энергии, чисто отталкивательной по своей природе.

Одной из первых была предложена кинетическая схема, включающая три состояния [3, 4]: реагенты во франк-кондоновской области ($|i\rangle$), продукты ($|f\rangle$) и одно переходное состояние (ПС), отвечающее конфигурации молекулы где-то на реакционном пути от исходной конфигурации системы к конечной. Переходы между этими тремя состояниями описывались двумя последовательными реакциями первого порядка:



(1)

Здесь $h\nu_1$ – импульс накачки, $h\nu_2$ – зондирующий импульс. Кинетические константы k_1 и k_2 – варьируемые параметры. Такая кинетическая модель позволила на качественном уровне воспроизвести наблюдаемые в эксперименте функции отклика [3, 4].

В дальнейшем эта кинетическая схема была усовершенствована путем введения произвольного числа промежуточных состояний и применена к диссоциации молекулы ICN [5]. Для системы кинетических уравнений было получено простое аналитическое решение, на основе которого изучено влияние параметров модели на характер зависимости экспериментального сигнала от времени.

До сих пор кинетические модели были построены лишь для некоторых простейших реакций

разрыва связи и включали только последовательные стадии. В данной работе мы предлагаем расширить область применимости метода, включив в нее финитное движение в связанных состояниях и расщепление волновых пакетов в области неадиабатичности. Для этого мы построили кинетические модели элементарных процессов в двух качественно различных системах с квазипересечением электронных термов. Рассмотрены диссоциация молекулы иодида натрия в газовой фазе и фотоизомеризация сложной органической молекулы – ретиналя. Для этих процессов рассчитана динамика заселенности продуктов реакции и проведено сравнение полученных кинетических кривых с экспериментальными данными и результатами квантово-динамического расчета.

БАЗОВЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ СХЕМЫ

В рамках кинетического подхода движение волнового пакета в системе электронных термов представляется как переход между промежуточными состояниями, который описывается серией последовательных и параллельных реакций. Все реакции считаются элементарными и имеют первый порядок. Каждая элементарная реакция соответствует переходу от одного промежуточного состояния к другому вдоль пути реакции.

Инфинитное движение по изолированному электронному терму описывается набором последовательных реакций [5]:

$$|0\rangle \xrightarrow{k_0} |1\rangle \xrightarrow{k_1} |2\rangle \xrightarrow{k_2} \ldots \xrightarrow{k_{n-1}} |n\rangle \xrightarrow{k_n} |f\rangle, \qquad (2)$$

где $|0\rangle$ соответствует начальному состоянию с межъядерным расстоянием $R = R_0$, а конечное состояние $|f\rangle$ представляет асимптотическую область с $R = R_f$. Остальные состояния $|j\rangle, j = 1, 2, \ldots, n$, определяют промежуточные конфигурации с $R = R_j$ причем $R_0 < R_1 < \ldots < R_f$.

Значения координат R_i и число промежуточных (переходных) состояний n выбирают произвольным образом: это – варьируемые параметры кинетической модели. Значения констант скорости определяются временем классического движения по электронному терму между двумя переходными состояниями:

$$\frac{1}{k_i} = \int_{R_i}^{R_{i+1}} \frac{dR}{v(R)}, \qquad (3)$$

где $v(R)$ – скорость движения. Таким образом, положение переходных состояний вдоль координаты реакции однозначно определяет значения кинетических констант, которые также являются параметрами модели. Сумма обратных констант равна полному времени движения по изолированному терму:

$$\sum_{i=0}^{n} k_i^{-1} = \tau = \int_{R_0}^{R_f} \frac{dR}{v(R)}. \qquad (4)$$

Результаты кинетического моделирования оказываются мало чувствительными к распределению переходных состояний по координате реакции [5], поэтому константы скорости можно считать одинаковыми. Значения констант определяются временем движения по терму τ и числом переходных состояний n:

$$k = (n + 1)/\tau. \qquad (5)$$

Замечательная особенность кинетического описания фемтосекундных экспериментов заключается в том, что для моделирования ядерной динамики достаточно знать только времена движения по различным участкам электронных термов, а знание точной структуры поверхности потенциальной энергии реагентов и продуктов не требуется. Последнее крайне важно при моделировании процессов, происходящих в сложных биологических системах, для которых проблема построения точных поверхностей потенциальной энергии в настоящее время неразрешима.

При финитном движении ядер волновой пакет, достигая поворотных точек, в которых его полная энергия равна потенциальной, изменяет направление движения на противоположное. Этот процесс можно представить как прямое инфинитное движение пакета в бесконечной системе потенциалов, полученных зеркальным отражением исходного потенциала. Это позволяет записывать кинетическую схему, не используя обратимых реакций.

В области квазипересечения электронных термов волновой пакет находится одновременно в двух электронных состояниях и после прохождения этой области расщепляется на две части, движущиеся каждая по своему адиабатическому терму. Расщепление волнового пакета моделируется параллельными реакциями, причем соответствующие константы скорости определяются вероятностью неадиабатического перехода p:

$$\ldots \xrightarrow{k} |n-1\rangle \xrightarrow{k} |n\rangle \begin{cases} \xrightarrow{pk} |r\rangle \longrightarrow \ldots \\ \xrightarrow{(1-p)k} |s\rangle \longrightarrow \ldots \end{cases} \qquad (6)$$

Последующее движение каждой части волнового пакета по своему терму снова описывается последовательными реакциями первого порядка.

Таким образом, комбинация последовательных и параллельных элементарных реакций позволяет моделировать основные виды движения волнового пакета: а) инфинитное движение,

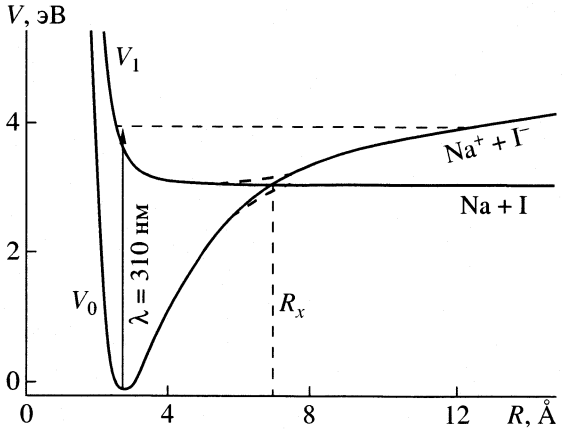


Рис. 1. Схема электронных термов молекулы NaI; V_0 – терм основного ионного состояния, V_1 – возбужденного ковалентного состояния.

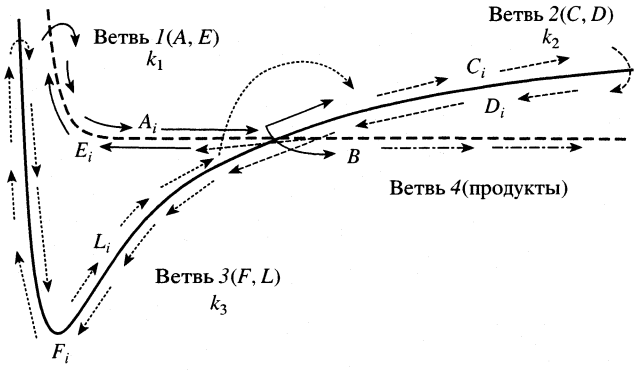


Рис. 2. Кинетическая схема диссоциации NaI. Ветвь *1* соответствует прямому и обратному движению волнового пакета по ковалентному терму, ветви *2* и *3* – по ионному терму. Движение по ковалентному диабатическому терму за точкой пересечения (ветвь *4*) приводит к образованию продуктов реакции – атомов натрия и иода.

б) финитное движение и колебания в связанных состояниях, в) расщепление в области квазипересечения электронных термов. Система кинетических уравнений для каждой конкретной модели решается численно. Экспериментально наблюдаемый сигнал принимается в рамках кинетической модели равным концентрации конечного или некоторых промежуточных состояний. При заданной кинетической схеме варьируются значения кинетических констант и число элементарных стадий.

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОДИССОЦИАЦИИ NaI

Фотодиссоциация NaI происходит под действием света длиной волны ~300 нм. В отличие от реакций прямой диссоциации, распад NaI на атомы имеет более сложный, ступенчатый характер. Основное электронное состояние молекулы NaI имеет ионный, а первое возбужденное – ковалентный характер. При большом межъядерном расстоянии энергия ионного состояния уже превышает энергию ковалентного, поэтому при $R_x \approx 6.93$ Å происходит пересечение основного ионного и возбужденного ковалентного диабатических термов [6]. Значительное взаимодействие между ними в окрестности R_x приводит к образованию двух адиабатических термов (рис. 1). Верхний адиабатический терм оказывается связывающим, хотя верхний диабатический был отталкивательным. Фемтосекундный лазерный импульс накачки, действуя на основное состояние NaI, создает волновой пакет в ковалентном состоянии, который начинает движение на верхнем адиабатическом терме.

При прохождении через область квазипересечения волновой пакет может перейти с верхнего на нижний адиабатический терм, и как следствие детектируется появление атомных продуктов диссоциации. Вероятность неадиабатического перехода, рассчитанная по формуле Ландау–Зинера [7] с потенциалами [8], составляет $p = 0.12$. Это означает, что при каждом проходе точки пересечения вероятность образования продуктов Na + I составляет 0.12, а доля молекул, "запертых" в ионном состоянии, равна 0.88.

Кинетическая модель диссоциации NaI включает четыре ветви и одно разветвление в точке квазипересечения (рис. 2). Первая ветвь описывает движение волнового пакета в возбужденном электронном состоянии до точки пересечения ковалентной и ионной кривых и состоит из n последовательных реакций (n – параметр модели) с одинаковыми константами скорости. В точке квазипересечения (R_x = 6.93 Å) возникает "разветвление" реакции: ветвь *2* описывает динамику ионного состояния и включает m последовательных реакций (m – параметр модели), а ветвь *4* отражает динамику образования атомных продуктов диссоциации.

Движение по ветви *2* является финитным, так как энергии волнового пакета не хватает для диссоциации молекулы на ионы. При движении в обратном направлении волновой пакет снова достигает точки квазипересечения и происходит новое разветвление: часть пакета остается в возбужденном адиабатическом состоянии (ветвь *1*), оставшаяся часть переходит в основное состояние (ветвь *3*: z последовательных реакций, где z – параметр модели).

Для сравнения расчетных характеристик процесса с экспериментально наблюдаемыми мы выбрали в качестве положения первого переходного состояния то, которое отвечает длине волны возбуждающего импульса λ = 311 нм (вертикальный переход между электронными термами в точке 2.65 Å).

Используя потенциалы [8], мы рассчитали классическое время движения по каждой ветви в одном направлении (τ_i) и определили константы скорости последовательных стадий по формуле (5). Константы скорости параллельных реакций были рассчитаны с учетом вероятности неадиабатического перехода $p = 0.12$. Число переходных состояний (стадий) при движении в одном направлении в каждой ветви было принято 500. Полученные значения τ_i в модели NaI приведены ниже:

Ветвь	1	2	3
τ_i, фс	147	487	108

Система кинетических уравнений для данной модели имеет вид (обозначения переходных состояний см. на рис. 2):

$$\left.\begin{aligned} dA_0/dt &= -k_1A_0 + k_1E_n,\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots,\\ dA_i/dt &= k_1A_{i-1} - k_1A_i, \quad i = 1, \ldots, n,\\ dE_0/dt &= k_2''D_m - k_1E_0,\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots,\\ dE_i/dt &= k_1E_{i-1} - k_1E_i, \quad i = 1, \ldots, n, \end{aligned}\right\} \text{ ветвь } 1$$

$$\left.\begin{aligned} dC_0/dt &= k_1'A_n + k_3'L_z - k_2C_0,\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots,\\ dC_i/dt &= k_2C_{i-1} - k_2C_i, \quad i = 1, \ldots, m,\\ dD_0/dt &= k_2C_m - k_2D_0,\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots,\\ dD_i/dt &= k_2D_{i-1} - k_2D_i, \quad i = 1, \ldots, m, \end{aligned}\right\} \text{ ветвь } 2 \qquad (7)$$

$$\left.\begin{aligned} dF_0/dt &= k_2'D_m - k_3F_0,\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots,\\ dF_i/dt &= k_3F_{i-1} - k_3F_i, \quad i = 1, \ldots, z\\ dL_0/dt &= k_3F_z - k_3L_0\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots,\\ dL_i/dt &= k_3L_{i-1} - k_3L_i, \quad i = 1, \ldots, z \end{aligned}\right\} \text{ ветвь } 3$$

$$dB/dt = k_1''A_n + k_3''L_z \qquad \text{ветвь } 4$$

с начальным условием $A(0) = 1$; концентрации всех остальных состояний в начальный момент времени равны нулю. Штрихами обозначены константы скорости в параллельных реакциях, например: $k_1' = (1-p)k_1$, $k_1'' = pk_1$. Система уравнений решена численно методом Эйлера с шагом $\Delta t = 10^{-4}$ с.

В экспериментах по схеме "накачка–зондирование" детектируют как заселенности переходных состояний, так и динамику накопления продукта диссоциации – атома натрия [9]. После начального возбуждения с некоторой задержкой на систему действует зондирующий импульс, который настроен либо в резонанс с *D*-линией натрия ($\lambda_2^{\infty} = 549$ нм), либо на длину волны λ_2, несколько большую, чем λ_2^{∞}. В первом случае зависимость интегрального сигнала флуоресценции от времени задержки имеет ступенчатый вид: ступеньки отвечают появлению новых пакетов на ковалентном терме в результате прохода волнового пакета через область квазипересечения. Если же второй импульс отстроен от резонанса с *D*-переходом, то тем самым зондируется заселенность (концентрация) переходных состояний $[Na\ldots I]^{\neq}$, и зависимость сигнала от времени задержки представляет собой периодическую последовательность пиков с затухающей интенсивностью (рис. 3а) [10].

В рамках нашей модели переходным состояниям $[Na\ldots I]^{\neq}$ отвечают состояния *C* и *D* (ветвь *2*), а продукту реакции – состояние *B* (ветвь *4*). На рис. 3б приведены результаты расчета суммарной заселенности этих состояний как функции времени. Сравнение полученных кинетических кривых с экспериментальными данными (рис. 3а) показывает, что кинетическая модель позволяет адекватно описать динамику диссоциации NaI и достичь очень хорошего согласия с экспериментом.

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ РЕТИНАЛЯ

Ретиналь – это хромофор, который входит в состав родопсина – белкового комплекса, являющегося компонентом мембраны фоторецепторов. Сверхбыстрая фотоизомеризация ретиналя (эксперименты с фемтосекундным разрешением показали, что эта реакция протекает за ~200 фс [11]) – первая в каскаде реакций, составляющих механизм зрения. Под действием видимого света происходит *цис–транс*-переход, вызванный вращением вокруг двойной связи C11=C12. Реакция происходит в безбарьерном режиме, причем продукт реакции (*транс*-изомер) образуется в основном электронном состоянии в результате перехода из франк-кондоновской области реагента (*цис*-изомера) в возбужденном состоянии через область квазипересечения электронных термов (рис. 4а).

Для описания электронных состояний ретиналя мы использовали одномерную модель пересе-

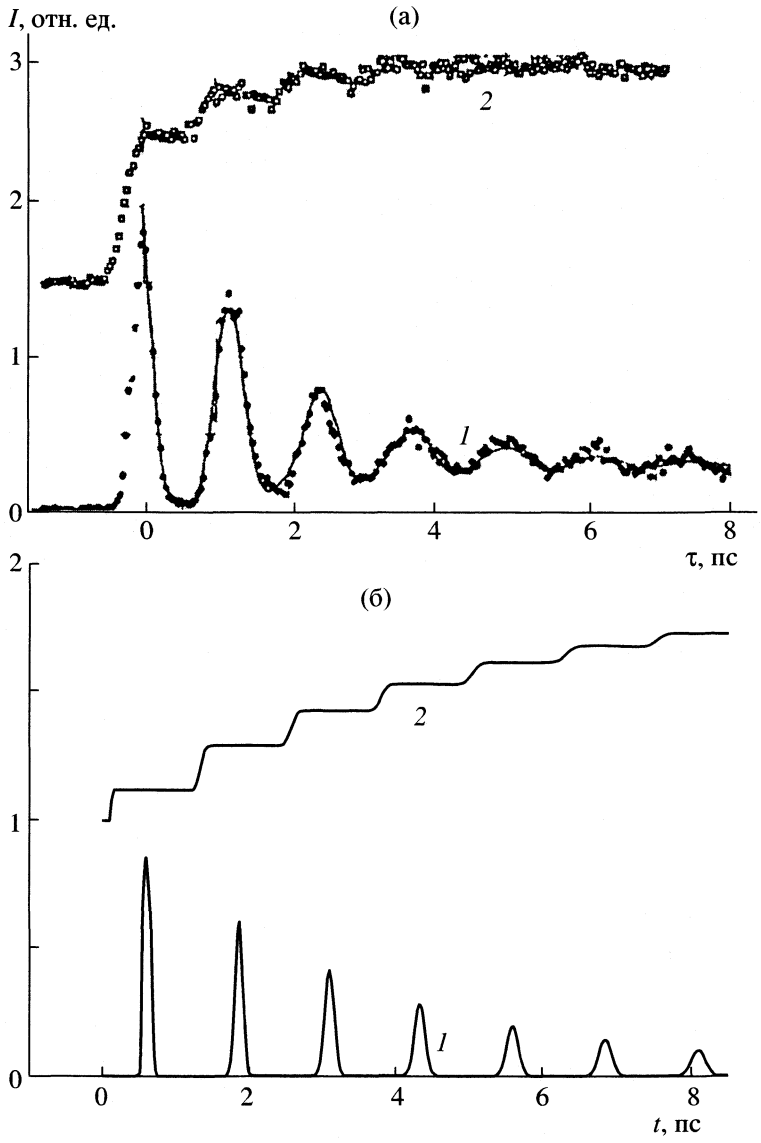


Рис. 3. Зависимости концентрации переходных состояний (*1*) и продукта реакции (*2*) от времени; а – экспериментальные данные, полученные по схеме "накачка–зондирование" [10]; б – расчет в рамках кинетической модели; *I* – интенсивность сигнала, τ – время задержки.

кающихся термов [12, 13]. Потенциалы основного и первого возбужденного состояния имеют вид:

$$U_0(x) = \frac{1}{2}W_0(1 - \cos x), \quad (8)$$

$$U_1(x) = E_1 - \frac{1}{2}W_1(1 - \cos x), \quad (9)$$

где x – обобщенная координата реакции, выраженная в радианах, которая учитывает не только поворотную моду, но и остальные, задействованные в фотоизомеризации. Параметры модели: $W_0 = 3.6$ эВ, $W_1 = 1.09$ эВ и $E_1 = 2.48$ эВ определены из спектроскопических данных [13].

С точки зрения квантовой динамики, процесс изомеризации можно описать в терминах движения волнового пакета, образующегося под действием лазерного импульса в возбужденном состоянии *цис*-ретиналя и движущегося по адиабатическому электронному терму; в области конического пересечения термов динамика становится неадиабатической, и часть волнового пакета переходит на другой терм с образованием *транс*-ретиналя в основном или возбужденном электронном состоянии.

Для кинетического описания этой системы была предложена схема, состоящая из четырех основных ветвей и двух разветвлений. Процесс фотоизомеризации ретиналя, в отличие от диссоциации иодида натрия, обладает одной особенностью – потенциалы *цис*- и *транс*-состояний цик-

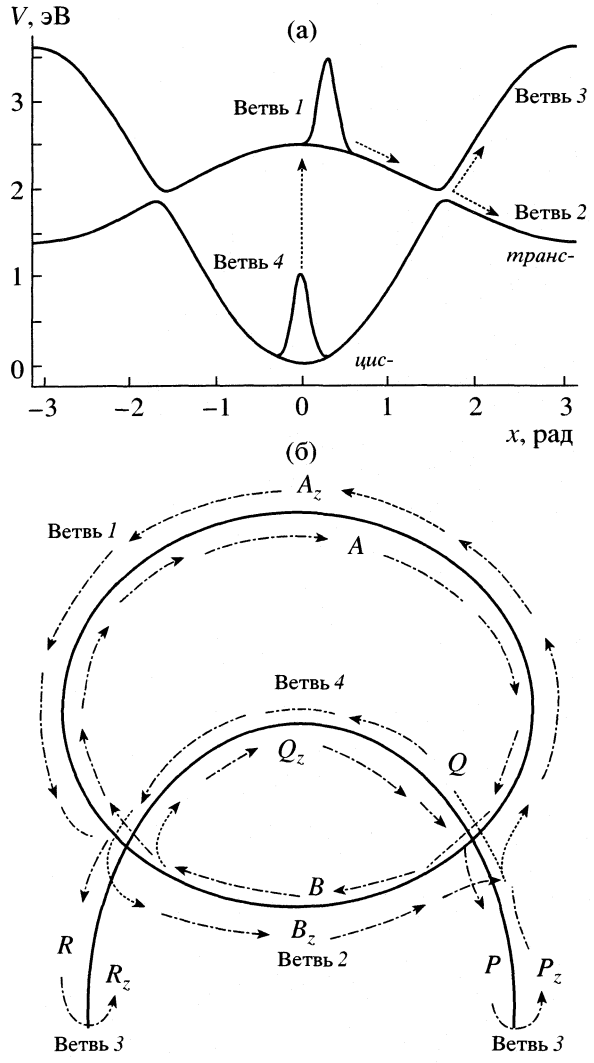


Рис. 4. Одномерная модель *цис–транс*-изомеризации ретиналя; а – адиабатические потенциалы. Показаны области движения, соответствующие разным ветвям кинетической схемы; б – кинетическая схема в циклической форме.

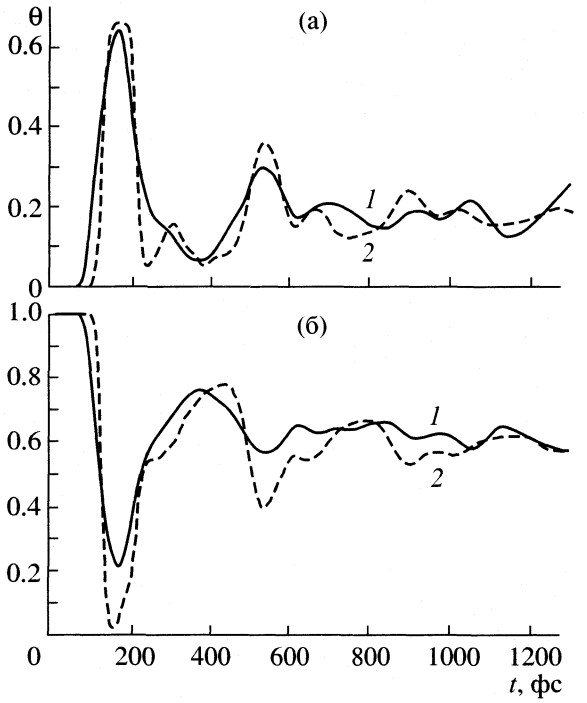


Рис. 5. Результаты квантового (*1*) и кинетического (*2*) расчета динамики заселенности (θ) электронных состояний ретиналя: а – *транс*-ретиналь, основное состояние (продукт изомеризации); б – *цис*-ретиналь, возбужденное состояние (реагент).

лические, т.е. замкнутые по координате реакции. Поэтому кинетическую схему можно представить в циклической форме (рис. 4б). Цикл с кинетическими ветвями *1* и *2* описывает замкнутое движение по потенциалам возбужденного *цис-* и основного *транс*-состояний ретиналя, а ветви параболы (*3* и *4*) представляют замкнутое движение по термам основного *цис-* и возбужденного *транс*-состояний. Времена классического движения по этим ветвям, рассчитанные с потенциалами (8), (9), приведены ниже:

Ветвь	1	2	3	4
τ_i, фс	280	88	23	70

Варьируемыми параметрами модели являются числа переходных состояний (числа стадий) на каждой из ветвей: N_A, N_B, N_Q, N_P, N_R. Мы изучили зависимость ширины и положения пиков на кинетических кривых от числа переходных состояний. Наилучшее совпадение с квантовым расчетом достигается при $N_A = N_B = N_Q = N_P = N_R = 200$. При меньших значениях параметров модели концентрационный фронт размыт, что приводит к одновременному уширению пиков и снижению их максимального значения. Напротив, при больших значениях параметров четко выраженный концентрационный фронт формирует узкие и высокие пики.

Константы скорости последовательных стадий рассчитаны по формуле (5), константы скорости параллельных реакций определены с учетом вероятности неадиабатического перехода $p = 0.67$ [14].

Квантовый расчет динамики изомеризации ретиналя проведен методом волновых пакетов в [15], где рассчитана зависимость от времени суммарной заселенности продукта реакции – *транс*-ретиналя в основном электронном состоянии. В рамках кинетической модели заселенность электронного состояния находится суммированием концентраций всех переходных состояний данной кинетической ветви.

На рис. 5 представлены результаты квантового и кинетического расчета динамики образования продукта изомеризации и расходования реагента, находящегося в возбужденном состоянии. Сравнение этих результатов показывает, что до времен ~600–700 фс кинетическая модель дает качественно правильное описание процесса фотоизомеризации ретиналя в терминах заселенностей электронных состояний. Однако при больших временах появляются значительные отличия между результатами кинетической модели и квантово-механических вычислений. Это связано с тем, что в рамках кинетического подхода невозможно учесть эффект расплывания волнового пакета при движении по электронным термам.

Таким образом, предложены методы кинетического описания движения волновых пакетов в связанных состояниях и в области неадиабатичности. На основе этих методов построены кинетические модели диссоциации двухатомной молекулы и изомеризации сложной органической молекулы. В обоих случаях параметры модели определены по известным функциям потенциальной энергии. В общем случае, для построения модели знания потенциалов не требуется, а время движения по терму и вероятность неадиабатического перехода могут служить варьируемыми параметрами. Это позволяет надеяться на то, что кинетический метод может оказаться удобным для анализа ядерной динамики в сложных биологических молекулах.

Дальнейшее развитие кинетического подхода к моделированию ядерной динамики возможно в следующих направлениях: а) учет пространственной ширины исходных волновых пакетов путем выбора начальных условий; б) создание кинетических схем для описания динамики на многомерных потенциальных поверхностях; в) описание диссипации энергии в белковое окружение; г) четкое описание связи расчетных кинетических кривых с экспериментально наблюдаемыми сигналами.

Работа выполнена при финансовом участии Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32521) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (грант НШ № 1275.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Metiu H., Engel V.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1990. V. 7. P. 1709.
2. *Саркисов О.М., Уманский С.Я.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 6. С. 515.
3. *Rosker M.J., Dantus M., Zewail A.H.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 6113.
4. *Pedersen S., Zewail A.H.* // Mol. Phys. 1996. V. 89. P. 1455.
5. *Moller K.B., Zewail A.H.* // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 351. P. 281.
6. *Rosker M.J., Rose T.S., Zewail A.H.* // Ibid. 1988. V. 146. P. 175.
7. *Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.* Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. С. 364.
8. *Rose T.S., Rosker M.J., Zewail A.H.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 12. P. 7415.
9. *Zewail A.H.* // Sci. 1988. V. 242. P. 1645.
10. *Rose T.S., Rosker M.J., Zewail A.H.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 6672.
11. *Schoenlein R.W., Peteanu L.A., Mathies R.A., Shank C.V.* // Sci. 1991. V. 254. P. 412.
12. *Hahn S., Stock G.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 6. P. 1146.
13. *Hahn S., Stock G.* // Chem. Phys. 2000. V. 259. P. 297.
14. *Nathans J.* // Biochemistry. 1992. V. 31. P. 4923.
15. *Еремин В. В., Пахомова Ю. Ю., Юрков И. И., Кузьменко Н. Е.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 2. С. 349.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 861–867

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.135.2+541.013.036

РАСТВОРИМОСТЬ КРИПТОНА В РАСТВОРАХ БРОМИДОВ КАЛИЯ И ТЕТРА-*н*-БУТИЛАММОНИЯ В ИЗОТОПОМЕРАХ МЕТАНОЛА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2004 г. В. К. Абросимов*, Е. В. Иванов*, Н. Г. Иванова**

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

E-mail: vxa@isc-ras.ru

***Ивановский государственный энергетический университет*

Поступила в редакцию 08.04.2003 г.

Микрогазометрическим методом измерена растворимость криптона в растворах KBr и *n*-Bu_4NBr различной концентрации в изотопомерах метанола CH_3OH, CH_3OD и CD_3OH при 278, 288, 298, 308 и 318 K и парциальном давлении газа 101 325 Па. Из данных по растворимости рассчитаны и проанализированы в рамках формализма теорий Бен-Нейма и МакМиллана–Майера стандартные коэффициенты солевого эффекта Сеченова и термодинамические параметры парных взаимодействий Kr – электролит.

Исследования термодинамики межчастичных взаимодействий в тройных системах благородный газ–электролит–вода [1, 2], показали, что изучение солевых эффектов ("высаливание" или "всаливание") в растворимости химически не реагирующих с растворителем газов позволяет получать важную информацию о структуре растворов и особенностях сольватации в них ионов различной природы. Достоверность получаемой информации существенно возрастает, если метод прецизионной микрогазометрии (метод растворимости) применяется в сочетании с методом изотопного H/D-замещения в молекулах растворителя. Во многих случаях это позволяет уверенно интерпретировать наблюдаемые закономерности изменения термодинамических характеристик в зависимости от внутренних и внешних параметров системы на молекулярном уровне.

В данной работе получены новые данные по растворимости криптона в растворах бромидов калия и тетра-*н*-бутиламмония различной концентрации в трех H/D-изотопомерах метанола (CH_3OH, CH_3OD и CD_3OH) при 278.15–318.15 K (с шагом 10 K) и рассчитаны термодинамические параметры парного взаимодействия газ–электролит в указанных системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка веществ и методика экспериментов. Изучение H/D-изотопных эффектов в термодинамических свойствах растворителей и растворов на их основе предъявляет повышенные требования к показателям чистоты исследуемых веществ. Поэтому одной из основных задач экспериментальной части работы было получение изотопомеров метанола CH_3OH, CH_3OD и CD_3OH, а также кристаллических соединений KBr и *н*-Bu_4NBr с предельно низким содержанием в них сопутствующих примесей. Для подготовки H/D-изотопозамещенных аналогов метанола была применена "традиционная" методика их очистки от воды и других примесей в условиях, исключающих возможность дейтериево-протиевого обмена [3–5]. Сводка основных показателей качества растворителей приведена в табл. 1.

Криптон (особо высокой чистоты). Содержание основного вещества – не менее 99.9978 об. %. Калия бромид ("ос. ч.") дополнительно не очищали, соль осушали в вакууме в течение 48 ч при ≈423 K. Чистоту препарата оценивали денсиметрически [6, 7] путем сравнения с наиболее достоверными данными по плотности водных [7] и метанольных [8] растворов KBr при различных температурах.

Таблица 1. Показатели качества метанолов

Изотопомер	x_D, ат. %	$x_w \times 10^4$, мол. доли (мас. %)	ρ_L, г/см^3
CH_3OH	~0	1.2 (0.007)	0.78638
CH_3OD	99.0 ± 0.1	1.3 (0.008)	0.80949
CD_3OH	99.0 ± 0.1	1.9 (0.010)	0.86423

Примечание. Приведены данные для CH_3OH квалификации "х. ч.", для CH_3OD и CD_3OH – в соответствии с результатами анализа интегральной интенсивности полос поглощения ИК-спектров (паспортные данные фирмы "Изотоп", С-Пб.); x_w – содержание воды (H_2O, HDO, D_2O), ρ_L – плотность при 298.15 K.

Таблица 2. Растворимость криптона ($c_{sm,\,A1} \times 10^3$) при различных температурах

$c_{sm,\,A2}$	278.15 K	288.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K
			CH_3OH + KBr		
0	61.44	57.84	54.57	51.65	49.06
0.02543	61.20	57.60	54.33	51.40	48.81
0.04927	60.98	57.38	54.11	51.18	48.59
0.09978	60.51	56.90	53.63	50.70	48.10
0.14820	60.05	56.44	53.16	50.23	47.64
0.20410	59.55	55.93	52.65	49.72	47.13
			CH_3OD + KBr		
0	62.95	59.13	55.65	52.50	49.70
0.02577	62.69	58.87	55.38	52.23	49.43
0.05004	62.43	58.61	55.12	51.97	49.17
0.10190	61.91	58.08	54.59	51.44	48.64
0.14710	61.44	57.61	54.13	50.98	48.18
0.20220	60.89	57.05	53.56	50.41	47.61
			CD_3OH + KBr		
0	61.47	57.72	54.31	51.24	48.50
0.02469	61.25	57.50	54.09	51.02	48.28
0.05025	61.02	57.27	53.86	50.79	48.05
0.09990	60.58	56.82	53.41	50.34	47.60
0.15220	60.12	56.36	52.95	49.88	47.14
0.19870	59.71	55.94	52.53	49.46	46.72
			CH_3OH + *н*-Bu_4NBr		
0.02461	61.56	57.93	54.66	51.70	49.08
0.05088	61.67	58.07	54.72	51.76	49.13
0.07432	61.82	58.12	54.78	51.84	49.13
0.10290	61.95	58.28	54.92	51.85	49.16
0.19790	62.38	58.67	55.23	52.13	49.31
0.50070	63.88	59.89	56.19	52.82	49.62
1.00420	65.83	61.58	57.49	53.62	49.97
1.50380	67.39	62.82	58.40	54.13	50.01
			CH_3OD + *н*-Bu_4NBr		
0.05033	63.19	59.33	55.79	52.59	49.72
0.09991	63.39	59.49	55.96	52.70	49.78
0.1970	63.86	59.91	56.23	52.87	49.85
0.5034	65.22	61.06	57.15	53.48	50.10
1.0006	67.20	62.64	58.34	54.26	50.37
1.5057	68.82	64.01	59.36	54.87	50.54
			CD_3OH + *н*-Bu_4NBr		
0.04912	61.72	57.92	54.48	51.33	48.54
0.09961	61.93	58.11	54.65	51.48	48.62
0.2023	62.46	58.57	54.94	51.66	48.67
0.5026	63.93	59.82	55.90	52.35	49.01
0.9955	66.05	61.70	57.29	53.23	49.36
1.4969	67.92	63.13	58.50	54.03	49.71

Примечание. Сольвомоляльность $c_{sm,A2}$ может быть легко пересчитана в молярно-долевую шкалу по формуле $x_{A2} = c_{sm,\,A2}/(c_{sm,\,A2} + 55.50843)$.

Тетра-*н*-бутиламмония бромид ("Sigma"). Соль перед приготовлением растворов очищали по методике [9] посредством пятикратной перекристаллизации из абсолютизированного этанола до полного обесцвечивания "маточного" раствора. Осадок промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакуумированном шкафу при ≈333 K в течение 72 ч. Качество очищенной соли оценивали аналитически [10] и денсиметрически. Расхождение с прецизионными данными [11, 12] по плотности водных растворов *н*-Bu_4NBr при 298.15 K составило не более 2×10^{-5} г/см^3.

Все очищенные и высушенные кристаллические вещества хранили в условиях, исключающих их контакт с атмосферной влагой. Растворы готовили из дегазированных компонентов в специальных предварительно вакуумированных смесителях весовым методом с погрешностью не более 1.0×10^{-4} ед. c_{sm}.

Растворимость измеряли при парциальном давлении криптона 101 325 Па методом насыщения на прецизионной микрогазометрической установке с объемом реакционного сосуда ~20 см^3. Техника дегазирования, конструкция установки и методика измерения подробно описаны в [13]. Погрешность измерения растворимости не превышала ±0.3%.

Обработка экспериментальных данных. Обозначим растворитель как компонент L (с соответствующими подстрочными индексами: *H* – для CH_3OH, D1 – для CH_3OD и 1D3 – для CD_3OH), растворенный газ – A1 и электролит – A2. Измеряемые непосредственно в микрогазометрическом опыте величины растворимости A1 в L с учетом поправки на неидеальность паровой фазы выражали в форме коэффициентов Бунзена:

$$\beta_{A1,L} = v_{A1}(T, p) \times$$
$$\times 273.15 z_{A1}(\text{н.у.})/[v_L(T, p) T z_{A1}(T, p)] = \quad (1)$$
$$= v_{A1}(\text{н.у.}) z_{A1}(\text{н.у.})/[v_L(T, p) z_{A1}(T, p)],$$

где $v_{A1}(T, p)$ – объем чистого газа, абсорбированного при температуре опыта T и давлении p, равном его парциальному давлению p_{A1} = 101325 Па; $v_L(T, p)$ – объем дегазированного растворителя (или раствора)[1]; $z_{A1}(T, p)$ и z_{A1}(н.у.) – коэффициенты сжимаемости криптона в газовой фазе, н. у. – нормальные условия. Их численные значения рассчитывали по методу Ли–Кеслера [14].

[1] В формуле (1) под растворителем L понимается не только индивидуальный изотопомер метанола, но и раствор в нем соответствующего электролита.

В табл. 2 приведены результаты измерений растворимости. Данные по растворимости выражены в форме коэффициентов сольвомоляльности $c_{sm,\,A1}$, расчет которых производился по формуле:

$$c_{sm,\,A1} = [\beta_{A1}(55.50843 M_L + \\ + c_{sm,\,A2} M_{A2})](V^*_{A1}\rho_{A2,\,L}). \quad (2)$$

Здесь M_L и M_{A2} – соответственно молярные массы метанолов и A2, $V^*_{A1} = 22\,388$ см^3/моль [15] – реальный молярный объем криптона при н. у., $\rho_{A2,\,L}$ – плотность раствора A2 в растворителе L. Данные по плотности исследуемых растворов опубликованы в [16].

Согласно определению [17], сольвомоляльная концентрация или сольвомоляльность $c_{sm,\,j}$ ($j \equiv$ A1 или A2), – это безразмерный рациональный параметр состава раствора, выражаемый как

$$c_{sm,\,j} = (n_j/n_L) \times 55.50843, \quad (3)$$

где n_j и n_L – количество растворенного вещества и растворителя соответственно. Нормирующий множитель 55.50843 (численно равный количеству вещества H_2O в 1 кг воды) введен для того, чтобы в водных растворах величины $c_{sm,\,j}$ и $c_{m,\,j}$ (моляльность) численно совпадали.

Как было показано в [17], использование унитарной шкалы сольвомоляльности имеет принципиально важное значение для интерпретации термодинамических функций переноса (например, H/D-изотопных эффектов), поскольку при использовании данной шкалы гарантированно сохраняется постоянным отношение числа частиц компонентов раствора.

Расчет стандартных коэффициентов солевого эффекта Сеченова и параметров парного взаимодействия. Изменение растворимости A1 при добавлении в растворитель L вещества A2 в дифференциальной форме выражается уравнением [18]:

$$K_s = (\partial \ln c_{A1}/\partial c_{A2})_{\mu_{A1}}, \quad (4)$$

где K_s – коэффициент солевого эффекта Сеченова, μ_{A1} – химический потенциал A1.

Для вычисления K_s зависимости c_{A1} от c_{A2} аппроксимировали полиномами вида:

$$\ln c_{sm,\,A1} - \ln c^*_{sm,\,A1} = \sum_{i=1}^{n} a_i c^i_{sm,\,A2}, \quad (5)$$

где $c^*_{sm,\,A1}$ – растворимость газа в чистом L.

Для расчета стандартных значений коэффициента Сеченова $K_s^{\varnothing}$ в работе [19] была разработана интерполяционно-экстраполяционная процедура. При этом рассматривался перенос одного моля A1 из *стандартного*[2] раствора в чистом L в стандартный относительно состояния каждого из растворенных компонентов раствор (L + A2):

$$K_s^{\varnothing} = \lim_{(c_{A1} \to c_{A1} = 1,\,\text{гип.})} \lim_{(c_{A2} \to c_{A2} = 1,\,\text{гип.})} \left(\frac{\partial \ln c_{A1}}{\partial c_{A2}}\right)_{\mu^{\varnothing}_{A1}}, \quad (6)$$

где $\mu^{\varnothing}_{A1}$ – химический потенциал A1 в стандартном растворе.

Вычисленные при таких условиях величины $K_s^{\varnothing}$ не содержат вкладов от взаимодействий растворенное вещество–растворенное вещество. Поэтому они весьма "удобны" для обсуждения влияния индуцируемых присутствием A2 изменений структурного состояния L на растворимость A1. Для изучения взаимодействия между частицами растворенных A1 и A2 условия стандартизации необходимо изменить и рассматривать процесс переноса одного моля A1 из стандартного раствора в чистом L в стандартный относительно состояния A1 раствор (L + A2):

$$K_s^{\varnothing} = \lim_{(c_{A1} \to c_{A1} = 1,\,\text{гип.})} \left(\frac{\partial \ln c_{A1}}{\partial c_{A2}}\right)_{\mu^{\varnothing}_{A1}}. \quad (7)$$

Для переноса одного моля A1 из стандартного (идеального бесконечно разбавленного) раствора в чистом L в стандартный (относительно состояния A1) раствор A2 в L (количество вещества L остается таким же) с концентрацией $c_{sm,\,A2}$, изменение энергии Гиббса выражается уравнением [21]:

$$\Delta_{tr}G^{\varnothing}(A1, L \longrightarrow L + A2) = -RT\ln(c_{A1}/c^*_{A1}) = \\ = -RTK_s^{\varnothing} c_{sm,\,A2}. \quad (8)$$

С учетом уравнения (5) имеем

$$\Delta_{tr}G^{\varnothing}(A1, L \longrightarrow L + A2) = -RT\sum_{i=1}^{n} a_i c^i_{sm,\,A2}. \quad (9)$$

При малых $c_{sm,\,A2}$

$$\Delta_{tr}G^{\varnothing}(A1, L \longrightarrow L + A2) = -RTa_1 c_{sm,\,A2}. \quad (10)$$

Согласно теории МакМиллана–Майера, изменение энергии Гиббса при переносе $n_1 = c_{sm,\,A1}$ молей газообразного неэлектролита из чистого L (с $n_L = 55.50843$ моль) в раствор, содержащий $n_2 = c_{sm,\,A2}$ молей другого растворенного вещества, можно выразить в виде вириального разложения в ряд по степеням $c_{sm,\,A2}$ [22]:

$$\Delta_{tr}G = 2\nu c_{sm,\,A2} g_{A1A2} + \\ + 6\nu c_{sm,\,A1} c_{sm,\,A2} g_{A1A1A2} + \ldots, \quad (11)$$

[2] Под стандартным понимается гипотетический раствор единичной концентрации со свойствами бесконечно разбавленного (идеального) раствора [20].

Таблица 3. Стандартные коэффициенты Сеченова $K_s^{\varnothing}$ и параметры g_{A1A2}, Дж/моль

Система	Параметр	278.15 K	288.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K
CH_3OH + KBr	$-K_s^{\varnothing}$	0.154 ± 0.003	0.164 ± 0.003	0.174 ± 0.004	0.187 ± 0.004	0.199 ± 0.003
	g_{A1A2} ± 2.0	89.0	98.2	107.8	119.8	131.6
CH_3OD + KBr	$-K_s^{\varnothing}$	0.164 ± 0.003	0.174 ± 0.003	0.191 ± 0.002	0.202 ± 0.002	0.214 ± 0.003
	g_{A1A2} ± 2.0	94.8	104.2	118.4	129.4	141.5
CD_3OH + KBr	$-K_s^{\varnothing}$	0.146 ± 0.001	0.156 ± 0.002	0.165 ± 0.002	0.175 ± 0.002	0.185 ± 0.002
	g_{A1A2} ± 2.0	84.4	93.4	102.3	112.1	122.3
CH_3OH + *н*-Bu_4NBr	$K_s^{\varnothing}$	0.084 ± 0.002	0.076 ± 0.002	0.065 ± 0.002	0.050 ± 0.002	0.028 ± 0.002
	$-g_{A1A2}$ ± 1.3	48.6	45.5	40.3	32.0	18.5
CH_3OD + *н*-Bu_4NBr	$K_s^{\varnothing}$	0.076 ± 0.001	0.068 ± 0.002	0.056 ± 0.002	0.040 ± 0.001	0.017 ± 0.001
	$-g_{A1A2}$ ± 1.3	43.9	40.7	34.7	25.6	11.2
CD_3OH + *н*-Bu_4NBr	$K_s^{\varnothing}$	0.083 ± 0.002	0.078 ± 0.003	0.061 ± 0.001	0.045 ± 0.002	0.020 ± 0.002
	$-g_{A1A2}$ ± 1.3	48.0	46.7	37.8	28.8	13.2

Таблица 4. Параметры парного взаимодействия (Дж/моль)

Система	Параметр	278.15 K	288.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K
CH_3OH + KBr	$-h_{A1A2}$	135	172	210	250	292
	$-Ts_{A1A2}$	224	270	318	370	424
CH_3OD + KBr	$-h_{A1A2}$	218	229	236	246	255
	$-Ts_{A1A2}$	313	333	354	375	397
CD_3OH + KBr	$-h_{A1A2}$	150	165	181	198	215
	$-Ts_{A1A2}$	234	258	283	310	337
CH_3OH + *н*-Bu_4NBr	$-h_{A1A2}$	67	162	260	363	467
	$-Ts_{A1A2}$	18	116	220	331	448
CH_3OD + *н*-Bu_4NBr	$-h_{A1A2}$	71	171	275	383	493
	$-Ts_{A1A2}$	27	130	240	357	482
CD_3OH + *н*-Bu_4NBr	$-h_{A1A2}$	101	210	299	403	507
	$-Ts_{A1A2}$	55	154	261	374	494

в котором ν – число ионов в молекуле электролита, g_{A1A2}, g_{A1A1A2}, ... – параметры парных, тройных и более высокого порядка взаимодействий между частицами растворенных веществ. Для стандартного состояния высшие члены разложения (11) стремятся к нулю, и поэтому

$$\Delta_{tr}G^{\varnothing} = 2\nu c_{sm,A2}g_{A1A2}. \qquad (12)$$

Из (10) и (12) получаем формулы для расчета g_{A1A2} и $K_s^{\varnothing}$ непосредственно из данных по растворимости:

$$g_{A1A2} = -RTa_1/2\nu \quad \text{и} \quad K_s^{\varnothing} = a_1/2\nu.$$

Аппроксимируя зависимость g_{A1A2} от T эмпирическим уравнением

$$g_{A1A2} = \sum_{j=0}^{2} b_j(T - 298.15)^j$$

и используя известные термодинамические соотношения, легко рассчитать энтальпийные h_{A1A2} и энтропийные $s_{A1A2}(Ts_{A1A2})$ коэффициенты взаимодействия. В табл. 3 и 4 представлены результаты расчетов $K_s^{\varnothing}$, g_{A1A}, h_{A1A2} и Ts_{A1A2}.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из табл. 3 следует, что влияние бромида калия на растворимость криптона выражается отрицательными значениями коэффициентов $K_s^{\varnothing}$, т.е. KBr по отношению к Kr во всех метанолах выступает в роли высаливателя. С ростом температуры и при дейтерозамещении в гидроксильной группе величина $K_s^{\varnothing}$ становится все более отрицательной. Замещение протонов дейтронами в радикале, напротив, несколько ослабляет высаливающий эффект. Влияние температуры на $K_s^{\varnothing}$ наиболее сильно проявляется в метаноле CH_3OD и постепенно ослабляется в ряду $CH_3OD > CH_3OH > CD_3OH$.

Бромид тетра-*н*-бутиламмония проявляет себя по отношению к криптону как всаливающий агент. Величины $K_s^{\varnothing}$ в этих растворах имеют положительный знак и с ростом температуры уменьшаются. Замещение $CH_3OH \longrightarrow CH_3OD$ приводит к ослаблению всаливающего эффекта, а замещение $CH_3OH \longrightarrow CD_3OH$ оказывает на него очень слабое влияние.

Приведенные в табл. 3 и 4 величины y_{A1A2} ($y = g$, h, s) мы рассматриваем как линейные комбинации вкладов, отражающих парные взаимодействия катионов и анионов с молекулой газа. В соответствии с принятыми условиями стандартизации, взаимодействие катион–анион элиминировано, и по этой причине ионные составляющие величин $K_s^{\varnothing}$ (и g_{A1A2}) можно считать аддитивными вкладами по отношению к суммарной характеристике [1].

Для KBr величины g_{A1A2} положительны во всем исследованном диапазоне температур, что, вероятно, связано с сильным взаимодействием сольвофильных частиц с растворителем, в результате которого уменьшается доля молекул растворителя, способных к взаимодействию с молекулами газа. Это приводит к совершению дополнительной работы (так называемое термодинамическое отталкивание).

С ростом температуры значения параметров g_{A1A2} в каждом из метанолов увеличиваются, т.е. высаливающее действие KBr усиливается. Изотопное замещение в функциональной группе и радикале проявляется по-разному: $\Delta_{tr}g_{A1A2}(KBr, L_H \longrightarrow L_{D1}) > 0$, а $\Delta_{tr}g_{A1A2}(KBr, L_H \longrightarrow L_{1D3}) < 0$.

Замена в стехиометрической смеси ионов K^+ на *н*-Bu_4N^+ приводит к тому, что высаливающее действие положительно заряженного иона меняется на всаливающее. Это проявляется в том, что при 298.15 K разности долевого вклада катионов в g_{A1A2} составляют –148, –155 и –140 Дж/моль соответственно в CH_3OH, CH_3OD и CD_3OH.

Энтальпийная h_{A1A2} и энтропийная Ts_{A1A2} составляющие g_{A1A2} во всех системах и при всех температурах отрицательны и по абсолютной величине существенно (в 2–5 раз) превосходят вклад в энергию Гиббса.

Бен-Нейм [23] предложил для интерпретации параметров парного взаимодействия рассматривать их как сумму двух составляющих: 1) прямого взаимодействия растворенное вещество–растворенное вещество, аналогичное таковому в вакууме, и (2) косвенного (опосредованного) взаимодействия, порождаемого присутствием растворителя. Очевидно, что вклад первой из этих составляющих, т.е. вклад прямого взаимодействия ионов с атомами криптона, будет для всех метанолов одним и тем же. Поэтому наблюдаемые отличия во взаимодействиях сольватированных атомов Kr и ионов в изотопомерах метанола (изотопные эффекты), по-видимому, практически полностью определяются вторым вкладом.

Величины g_{A1A2} связаны с интегралами Кирквуда–Баффа B_{ij}° соотношением [24]:

$$g_{A1A2} = (RT/V_L)[N_0(B_{A1A2}^{\circ} - B_{A1L}^{\circ} - B_{A2L}^{\circ}) - RT\beta_{T,L}^{*}]. \qquad (13)$$

Здесь $\beta_{T,L}^{*}$ – изотермическая сжимаемость чистого L, V_L – объем занимаемый 1 кг L, N_0 – постоянная Авогадро. Вклады B_{ij}° характеризуют парные взаимодействия одной частицы (или моля частиц) сорта i с одной частицей (или молем частиц) сорта

j в бесконечно разбавленном растворе. Вклады $RT\beta^*_{T,L}$ для изотопомеров различаются слабо. Поэтому коэффициенты g_{A1A2} можно представить в виде линейной комбинации трех слагаемых:

$$g_{A1A2} = [G^{\#}_{A1A2} - (G^{\#}_{A1L} + G^{\#}_{A2L})] + A, \qquad (14)$$

где $G^{\#}_{ij} = (RT/V_L)N_0B^{\circ}_{ij}$, $A = \beta^*_{T,L}/V_L = \text{const}$. Из полученного выражения следует, что вириальный коэффициент g_{A1A2} и его производные s_{A1A2} и h_{A1A2} (а также вклад (2) по Бен-Нейму) фактически отражают взаимодействия не только атомов газа с ионами в растворе, но и частиц растворенных веществ с растворителем.

Вклад $G^{\#}_{A2L}$ в уравнении (14) для ионов K^+ и Br^-, связанный с их сольватацией отрицателен по знаку и, видимо, относительно значителен по абсолютной величине. Крупные ионы $н$-Bu_4N^+ с делокализованным зарядом сольватируются молекулами метанола существенно слабее, чем ионы калия [25], и вклад $G^{\#}_{A2L}$, оставаясь отрицательным, резко уменьшается.

Согласно выводам, сделанным в [26], атомы криптона взаимодействуют с метанольным окружением преимущественно по сольватационному механизму, и пустотный (сольвофобный) механизм из-за отсутствия в спирте трехмерной открытой (ажурной) структуры не играет заметной роли. Поэтому вклад $G^{\#}_{A1L}$ в случае Kr достаточно велик и имеет отрицательный знак [27], хотя он, наверное, меньше, чем $G^{\#}_{A2L}$, но более чувствителен к влиянию изменений температуры и изотопного состава молекулы метанола. Вклад $G^{\#}_{A1A2}$, по-видимому, невелик, поскольку взаимодействие между ионами и неполярными частицами определяется, главным образом, дисперсионными силами.

С этих позиций знак суммарной величины g_{A1A2} следует рассматривать в первом приближении как результат суперпозиции указанных вкладов. Положительный знак g_{A1A2} указывает не столько на отталкивание между сольватированными ионами и атомами криптона (и, наверное, других благородных газов), сколько на преобладание значительного отрицательного вклада $G^{\#}_{A1A2}$, усиленное в случае криптона вкладом $G^{\#}_{A1L}$.

Всаливающее влияние ионов $н$-Bu_4N^+ можно объяснить тем, что вклад $G^{\#}_{A2L}$ резко падает, и сумма ($G^{\#}_{A1L} + G^{\#}_{A2L}$) не перекрывает отрицательного вклада $G^{\#}_{A2L}$, который для данного вида ионов и "тяжелых" атомов благородных газов отрицателен и достаточно велик. В итоге происходит ослабление взаимодействия катион–метанол и усиление взаимодействия катион–криптон.

Увеличение температуры наиболее заметно отражается на вкладах от слабых взаимодействий $G^{\#}_{A1A2L}$ и $G^{\#}_{A1L}$, уменьшая их. В итоге с ростом T величины g_{A1A2} принимают все более положительные значения. Возрастание g_{A1A2} при переходе $L_H \longrightarrow L_{D1}$, т.е. от CH_3OH к CH_3OD, вероятнее всего, объясняется некоторым уменьшением вклада $G^{\#}_{A2L}$ вследствие роста H(D)-связанности молекул метанола при дейтерозамещении в функциональной группе [28]. Отрицательный изотопный эффект $\Delta_{tr}g_{A1A2}(L_H \longrightarrow L_{1D3})$ может быть обусловлен ослаблением межмолекулярных H-связей при дейтерировании радикала (величина $G^{\#}_{A2L}$ становится более отрицательной) и некоторым "колебательным" усилением взаимодействия газ–растворитель [28].

Сделанные нами выводы подтверждают содержащиеся в работе [29] результаты численного моделирования методом Монте-Карло структурных эффектов сольватации в метанольных растворах благородных газов и 1–1-электролитов.

Выражаем благодарность Е.Ю. Лебедевой за помощь, оказанную при выполнении расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баделин В.Г., Абросимов В.К.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 418.
2. *Баделин В.Г., Иванов Е.В., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю.* // Там же. 2002. Т. 76. № 11. С. 1956.
3. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители / Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. 518 с.
4. *Mann Ch.* Non-aqueous in electrochemistry // Electroanalytical chemistry. N.Y.: Marcel Dekker, 1969. V. 3. P. 57–134.
5. *Иванов Е.В., Страхов А.Н., Абросимов В.К.* Объемные свойства метанолов различного дейтерозамещения. М., 1987. 26 с. – Деп. в ВИНИТИ 16.07.87, № 5099-В87.
6. *Страхов А.Н., Кудрявцев С.Г., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 3. С. 781.
7. *Иванов Е.В., Абросимов В.К.* // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 6. С. 1074.
8. *Takenaka N., Takemura T., Sakurai M.* // J. Chem. Eng. Data. 1994. V. 39. № 4. P. 796.
9. *Thomas J., Evans D.F.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 21. P. 3812.
10. *Шрайер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Моррилл Т.* Идентификация органических соединений / Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 704 с.
11. *Perron G., Desrosiers N., Desnoyers J.E.* // Canad. J. Chem. 1976. V. 54. № 14. P. 2163.

12. *Philip P.R., Desnoyers J.E.* // J. Solut. Chem. 1972. V. 1. № 4. P. 353.
13. *Абросимов В.К., Королев В.В., Афанасьев В.Н. и др.* // Экспериментальные методы химии растворов: Денсиметрия, вискозиметрия и другие методы. М.: Наука, 1997. 351 с. (Сер. "Проблемы химии растворов").
14. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей / Пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова; 3-е изд. Л.: Химия, 1982. 592 с.
15. *Battino R.* // Fluid Phase Equil. 1984. V. 15. № 2. P. 231.
16. *Иванова Н.Г., Абросимов В.К., Иванов Е.В., Лебедева Е.Ю.* Объемные характеристики разбавленных растворов бромидов калия и тетра-*н*-бутиламмония в CH_3OH, CH_3OD и CD_3OH в интервале температур 278.15 K – 318.15 K. М., 2003. – Деп. в ВИНИТИ 4.02.03, № 220-В2003.
17. *Абросимов В.К., Крестов Г.А.* // Межвуз. сб. "Термодинамика и строение растворов". Иваново: ИХТИ, 1977. Т. 6. С. 150.
18. *Крестов Г.А., Виноградов В.И., Кесслер Ю.М. и др.* Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. 264 с.
19. *Абросимов В.К., Баделин В.Г., Крестов Г.А.* // Журн. структур. химии. 1980. Т. 21. № 4. С. 131.
20. Standard Quantities in Chemical Thermodynamics // Pure Appl. Chem. 1994. V. 66. № 3. P. 533.
21. *Абросимов В.К., Чумакова Р.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6. С. 994.
22. *Perron G., Joly D., Desnoyers J.-E.* // Canad. J. Chem. 1978. V. 56. № 3. P. 552.
23. *Ben-Naim A.* Hydrophobic interactions. N. Y.: Plenum Press, 1980. P. 17.
24. *Check P.J., Lilley T.H.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1998. V. 84. № 6. P. 1927.
25. *Воробьев А.Ф.* // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1976. Т. 9. С. 114.
26. *Иванов Е.В., Абросимов В.К., Иванова Н.Г., Лебедева Е.Ю.* // Докл. РАН. 2002. Т. 386. № 5. С. 636.
27. *Абросимов В.К., Иванов Е.В., Лебедева Е.Ю., Ефремова Л.С.* // Там же. 2000. Т. 374. № 5. С. 631.
28. *Иванов Е.В., Иванова Н.Г., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю.* // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 12. С. 2252.
29. *Бушуев Ю.Г., Дубинкина Т.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 1971.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 868–874

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.138.132.133

МОДЕЛЬНЫЙ РАСЧЕТ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫХ ИОНОВ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПРИ 298.15 К

© 2004 г. Е. М. Кузнецова

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

Поступила в редакцию 22.04.2003 г.

Предложен новый метод модельного расчета предельных значений эквивалентной электропроводности тетраалкиламмониевых ионов в различных растворителях на основе параметров этих ионов и параметров растворителей. Эффективность способа описания проверена сравнением вычисленных величин с опытными значениями, взятыми из литературы, для последовательности ионов: $(CH_3)_4N^+ - (C_7H_{15})_4N^+$ в растворах 17 различных растворителей. Установлено, что в большинстве случаев согласие между расчетом и экспериментом вполне хорошее.

В описании переноса ионов важной характеристикой является предельное значение эквивалентной электропроводности (λ_i^∞), играющее существенную роль и в процессах проводимости и диффузии, так как коэффициент диффузии (D_i^∞) однозначно связан с величиной λ_i^∞ уравнением Нернста–Эйнштейна.

В настоящее время известны три принципиально различных варианта описания λ_i^∞: гидродинамическая модель Стокса–Каннингема, кинетическая теория Эйринга, термодинамика неравновесных процессов. К сожалению, последний вариант не предлагает конкретного способа расчета λ_i^∞, он лишь устанавливает связь этой величины с феноменологическими коэффициентами, интерпретация которых требует использования определенной модели.

Математические формы уравнений, соответствующие гидродинамической модели и кинетической теории, на первый взгляд являются аналогами. Действительно, согласно модели Нернста–Стокса–Каннингема [1, 2]

$$\lambda_i^\infty = \frac{|z_i| e_0 F}{6\pi\eta r} \frac{1 + 3\eta/\eta_e r}{1 + 2\eta/\eta_e r}, \qquad (1)$$

где z – зарядное число, e_0 – заряд электрона, F – число Фарадея, η – вязкость, r – радиус иона, η/η_e – коэффициент скольжения.

Уравнение (1) обычно представляют двумя предельными соотношениями

$$\lambda_i^\infty = \frac{|z_i| e_0 F}{6\pi\eta r} \quad \text{при} \quad \eta/\eta_e = 0 \qquad (2)$$

и

$$\lambda_i^\infty = \frac{z_i e_0 F}{4\pi\eta r} \quad \text{при} \quad \frac{\eta}{\eta_e} \Rightarrow \infty. \qquad (3)$$

Согласно Эйрингу [3]

$$\lambda_i^\infty = \frac{|z_i| e_0 x_1 F}{x_2 x_3 \eta}. \qquad (4)$$

В (4) Эйринг указал на физический смысл только параметра x_1 – как расстояния между двумя равновесными положениями молекул растворителя в приближении квазикристаллической модели жидкости. Величина x_2x_3 рассматривалась им как эффективная площадь, приходящаяся на один ион, детальный анализ которой не был дан.

Формально (4) вытекает из (2) при замене $6\pi r$ на x_2x_3/x_1. На самом деле, эти решения существенно отличаются друг от друга из-за формулировки задачи. В первом случае растворитель представлен на макроуровне – в виде сплошной среды, во втором – на микроуровне, так как линейные размеры молекул растворителя сопоставимы с аналогичными характеристиками ионов, что необходимо учитывать в описании движения частиц.

Следует обратить внимание на то, что ни в одном из упомянутых уравнений никак не отражено влияние масс ионов на величину проводимости. Между тем в [4] указано, что подвижность иона $^{39}K^+$ отличается от подвижности $^{41}K^+$ на 2.3%, хотя различие в радиусах этих изотопических ионов составляет 1.5×10^{-5} Å [5]. Влияние массы ионов на проводимость указано и в [6].

В [7] для расчета λ_i^∞ одноатомных ионов предложено уравнение, представляющее вариант ки-

нетической теории, но значительно модернизированное по сравнению с исходной формой:

а) характеристика x_3 отождествлена с величиной радиуса "дырки", рассчитываемой из значений поверхностного натяжения,

б) учтено лобовое сопротивление молекул растворителя в процессе замены его в квазикристаллической решетке жидкости ионом,

в) использована величина локальной вязкости, выражение для которой выведено одним из авторов [7]. Учет этих факторов привел к уравнению

$$\lambda_i^\infty = 96.617x/r_D\eta_{1,1}\left\{0.5y\left[1 + \right.\right. \\ \left.\left. + 4r_p^2\sqrt{2}/(r_2 + r_p)^2\left(1 + \frac{M_2}{M_p}\right)^{1/2}\right] + r_p\right\}, \quad (5)$$

где x, Å – среднее расстояние между молекулами растворителя; r_D, Å – радиус "дырки" в жидком растворителе; $\eta_{1,1}$, сП – вязкость чистого растворителя; r_2 и r_p, Å – радиусы иона и растворителя; M_2 и M_p – их молекулярные массы; y, Å – радиус перемещаемого ионного комплекса; λ_i^∞ в $Ом^{-1}$ $см^2$ г-экв$^{-1}$.

Уравнение позволило описать величину λ_i^∞ одноатомных однозарядных ионов в 15-ти различных растворителях, а также ее температурную зависимость в водных растворах [8]. Применимо оно оказалось и для описания λ_i^∞ многозарядных одноатомных ионов [9].

Модель, соответствующая (5), количественно объяснила, почему вопреки гидродинамической теории в ряду K^+–Rb^+–Cs^+ и Cl^-–Br^-–I^- значения λ_i^∞ растут с увеличением кристаллохимического радиуса иона. Например, в растворе этилового спирта анализируемые величины λ_i^∞ для рассмотренной последовательности ионов равны: 23.54–24.90–26.34 и 21.85–24.50–27.04 [10], расчет по (5) приводит к следующим значениям: 22.84–25.34–26.35 и 23.73–25.83–27.19. Интерпретация наблюдаемого эффекта довольно проста: вклад локальной вязкости, обусловленной ионами, действует в противоположном направлении вкладу радиуса и превышает его.

Попытка применения уравнения (5) для описания λ_i^∞ сложных ионов (типа тетраалкиламмониевых) не увенчалась успехом. Этого следовало ожидать, так как монотонность изменения λ_i^∞ в ряду тетраалкиламмониевых ионов с увеличением радиуса иная, чем в последовательности неорганических ионов. Кроме того, диаметры тетраалкиламмониевых ионов во многих случаях превышают расстояние между молекулами растворителя с одним вакантным местом ($2x_1$). Наконец, в случае многоатомных ионов помимо энергии одномерного движения (поступательного движения в одном направлении) возможны и другие энергетические вклады.

Анализ этих особенностей привел к заключению о необходимости введения в (5) фактора вероятности переноса больших ионов в среде растворителя. Такая характеристика для одной степени свободы уже имеется в (5), она представлена отношением y/x. При учете еще двух других степеней свободы формулу (5) следует переписать в виде

$$\lambda_i^\infty = 96.617x/r_D\eta_{1,1}\left\{0.5y\left(\frac{y}{x}\right)^2\left[1 + \right.\right. \\ \left.\left. + 4r_p^2\sqrt{2}/(r_2 + r_p)^2\left(1 + \frac{M_2}{M_p}\right)^{1/2}\right] + r_p\right\}. \quad (6)$$

Уравнение (6) является основным в расчетах настоящей работы, хотя, как будет показано ниже, оно может быть видоизменено в соответствии с распределением растворителей по классам и группам, обусловленного специфичностью их свойств.

Для проверки эффективности рассматриваемой модели в описании эквивалентной электропроводности тетраалкиламмониевых ионов в расчетах использованы радиусы этих ионов, приведенные в табл. 1. Практически они не отличаются от значений, известных в литературе. Эти значения оставались неизменными независимо от химической природы растворителя и его физико-химических свойств.

Величины параметров растворителей, используемых в расчетах настоящей работы и рассмот-

Таблица 1. Величины радиусов тетраалкиламмониевых ионов, используемые в расчетах настоящей работы (первые значения), а также приведенные в других публикациях

Ионы	r, Å
$(CH_3)_4N^+$	3.33, 3.47 [11, 12], 3.20 [13]
$(C_2H_5)_4N^+$	3.92, 4.00 [12, 13]
$(C_3H_7)_4N^+$	4.60, 4.52 [12], 4.60 [13]
$(C_4H_9)_4N^+$	5.00, 4.95 [11], 4.94 [12], 5.00 [13]
$(C_5H_{11})_4N^+$	5.29, 5.29 [11, 12]
$(C_6H_{13})_4N^+$	5.60, 5.60 [12]
$(C_7H_{15})_4N^+$	5.88, 5.88 [12]

ренных ранее, те же, что и в [7], за исключением небольших поправок, которые будут указаны ниже. Помимо растворителей из [7] рассмотрены и другие. Их параметры приведены в табл. 2.

При расчетах λ_i^∞ тетраалкиламмониевых ионов растворители были распределены в соответствии с их физико-химическими характеристиками. Первый класс составили вещества, характеризующиеся соотношением $r_D < r_p$, второй – $r_D > r_p$. Классы разделены на группы с более конкретным учетом свойств растворителя. Принцип их распределения представлен в табл. 3.

I класс, 1 группа растворителей

Из-за малой величины диаметра "дырки", она по-видимому не принимает участия в механизме переноса таких больших ионов, как тетраалкиламмониевые, поэтому характеристику площади $r_D y$ следует заменить на $r_p y$, в результате чего уравнение (6) принимает модифицированную форму

$$\lambda_i^\infty = 96.617x/r_p\eta_{1,1}\left\{0.5y\left(\frac{y}{x}\right)^2\left[1 + 4r_p^2\sqrt{2}/(r_2 + r_p)^2\left(1 + \frac{M_2}{M_p}\right)^{1/2}\right] + r_p\right\}. \quad (7)$$

В табл. 4 приведены экспериментальные данные [10, 12, 15] и результаты расчета λ_i^∞ тетраалкиламмониевых ионов для различных растворителей.

I класс, 2 группа растворителей

Для растворителей второй группы, как и для растворителей первой группы, имеет место неравенство $r_D < r_p$. Выделение формамида, этиленгликоля, сульфолана в особую группу обусловлено большой величиной их вязкости: 3.302, 16.63, 10.29 сП соответственно. Это вносит свои коррективы в описание. Следует напомнить, что второе слагаемое в квадратной скобке уравнений (5) и (6) возникло при замене отношения $\eta_{2,1}/\eta_{1,1}$. При $\eta_{1,1} \gg \eta_{2,1}$ этим отношением можно пренебречь по сравнению с единицей и формула (7) примет вид

$$\lambda_i^\infty = \frac{96.617x}{r_p\eta_{1,1}[0.5y(y/x)^2 + r_p]}. \quad (8)$$

В табл. 5 приведены результаты расчетов λ_i^∞ для второй группы I-го класса растворителей, где они сравниваются с величинами, взятыми из литературы.

II класс, 1 группа растворителей

Расчет для растворителей первой группы второго класса проводился по (6). В табл. 6 приведены результаты вычислений и экспериментальные значения, взятые из литературы.

II класс, 2 группа растворителей

В эту группу вошли растворители с относительно малым значением диэлектрической проницаемости, что создает условие для образования набора сольватных комплексов, общий вклад которых можно выразить характеристикой $y = r_2 + nr_p$, где n в силу суммирования различного вида сольватов может быть дробной величиной. Для рассмотренного набора растворителей хорошей аппроксимацией оказалось значение $n = 1.25$. В табл. 7 приведены результаты расчета λ_i^∞ анализируемых ионов по (6) с учетом сольватного комплекса ($y = r_2 + 1.25r_p$) и опытные значения, взятые из литературы.

II класс, третья группа растворителей

Свойства растворителей третьей группы близки к характеристикам первой группы того же класса за исключением размера молекул, который вносит вероятно определенные коррективы в механизм переноса ионов. Описание λ_i^∞ больших ионов в таких растворителях возможно, если

Таблица 2. Значения r_p, r_D, x, $V_{кр}$, σ, используемые в расчетах настоящей работы, для различных растворителей

Растворитель	$V_{кр}$, см^3	r_p, Å	σ, эрг/см^2	r_D, Å	x, Å	$\eta_{1,1}$, сП [15]
Муравьиная кислота	120*	1.5827	37.0 [15]	1.8196	3.9791	1.621
1,2-Дихлорэтан	220 [14]	1.9370	30.5 [15]	2.0041	5.0909	0.7834
Этиленгликоль	186 [14]	1.8316	45.995 [16]	1.6319	4.5282	16.63
Сульфолан	285*	2.1116	–	–	5.4062	10.29

Обозначения: V – критический объем, σ – поверхностное натяжение; * – расчет по схеме Лидерсена [14].

Таблица 3. Распределение растворителей по группам в соответствии с особенностями их параметров

№ группы	Характеристика параметров	Соотношение для y	Растворители
	I класс, $r_D < r_p$		
1	$\eta < 3.0$ сП	$r_2 + r_p$	Нитробензол, диметилсульфоксид, диметилформамид
2	$\eta > 3.0$ сП	$r_2 + r_p$	Формамид, этиленгликоль, сульфолан
	II класс, $r_D > r_p$		
1	$\pi r_p^2 > 11$ Å^2, $\varepsilon > 20.0$	$r_2 + r_p$	Пропиловый спирт, ацетон
2	$\pi r_p^2 > 11$ Å^2, $\varepsilon < 20.0$	$r_2 + 1.25r_p$	1,2-дихлорэтан, метилэтилкетон, бутанол
3	$\pi r_p^2 < 11$ Å^2, $\varepsilon > 20.0$	$r_2 + r_p$	Муравьиная кислота, метанол, этанол, ацетонитрил, нитрометан
4	Вода как особый растворитель: $\pi r_p^2 = 4.73$ Å^2	$r_2 + r_p$	

Таблица 4. Сравнение рассчитанных величин λ_i^∞ (Ом$^{-1}$ см^2 г-экв$^{-1}$) тетраалкиламмониевых ионов для I группы 1 класса растворителей с опытными литературными данными

Ионы	Нитробензол		Диметилсульфоксид			N,N-Диметилформамид		
	Расчет	[15]	Расчет	[15]	[12]	Расчет	[15]	[12]
$(CH_3)_4N^+$	16.8	16.9	18.8	18.8	19.0	41.0	39.4	
$(C_2H_5)_4N^+$	14.9	16.1	16.2	17.3	16.4 [10]	35.7	36.2	35.4
$(C_3H_7)_4N^+$	12.7	13.1	13.4	13.6	13.8	29.8	29.6	29.0
$(C_4H_9)_4N^+$	11.6	11.5	12.0	11.4	11.8	26.8	26.6	
$(C_5H_{11})_4N^+$	10.9	10.9	11.1	10.5	10.8	24.9	–	22.9
$(C_6H_{13})_4N^+$	–	–	10.2	–	10.2	–	–	
$(C_7H_{15})_4N^+$	–	–	9.4	–	9.6	–	–	

Примечание. Для N,N-диметилформамида в отличие от [7] для вязкости использовано значение 0.833 вместо 0.803 сП.

Таблица 5. Сравнение рассчитанных величин λ_i^∞ (Ом$^{-1}$ см^2 г-экв$^{-1}$) тетраалкиламмониевых ионов для второй группы I класса растворителей с опытными литературными данными

Ионы	Формамид		Этиленгликоль		Сульфолан	
	Расчет	[15]	Расчет	[12]	Расчет	[15]
$(CH_3)_4N^+$	12.91	12.8	2.77	2.97	4.94	4.28
$(C_2H_5)_4N^+$	10.12	10.4	2.22	2.19	4.10	3.94
$(C_3H_7)_4N^+$	7.70	7.78	1.73	1.73	3.30	3.23
$(C_4H_9)_4N^+$	6.60	6.64	1.50	1.51	2.91	2.76
$(C_5H_{11})_4N^+$	5.92	5.75	–	–	2.66	2.51
$(C_6H_{13})_4N^+$	5.29	4.89 [12]	–	–	–	–

характеристику площадки "Эйринга" для иона (yr_D) заменить выражением yr_p, оставив без изменения ее для растворителя: $r_p r_D$. В результате (6) принимает вид

$$\lambda_i^\infty = 96.617x/r_p\eta_{1,1}\left\{0.5y\left(\frac{y}{x}\right)^2\left[1 + 4r_p^2\sqrt{2}/(r_2 + r_p)^2\left(1 + \frac{M_2}{M_p}\right)^{1/2}\right] + r_D\right\}. \quad (9)$$

В табл. 8 представлены результаты расчета λ_i^∞ тетраалкиламмониевых ионов по формуле (9) для этой группы растворителей.

II класс, четвертая группа растворителей – вода

Для воды характерны соотношения: $r_D > r_p$, $\varepsilon > 20$, $\eta < 3.0$ сП. Выделение ее в особую группу обусловлено очень малой величиной радиуса ее молекул по сравнению с аналогичными параметрами анализируемых ионов.

Согласно гипотезе Эйринга [3. С. 497] перемещение больших частиц в среде с малыми молекулами сводится к обходу последних вокруг больших, что равносильно отсутствию "лобового" сопротивления растворителя, учитываемого слагаемым r_p в знаменателе рассмотренных выше формул. В результате уравнение (6) принимает вид

$$\lambda_i^\infty = 96.617x/r_D\eta_{1,1}\left\{0.5y\left(\frac{y}{x}\right)^2\left[1 + 4r_p^2\sqrt{2}/(r_2 + r_p)^2\left(1 + \frac{M_2}{M_p}\right)^{1/2}\right]\right\}. \quad (10)$$

В табл. 9 приведены результаты расчета λ_i^∞ тетраалкиламмониевых ионов в водных растворах по формуле (10), и опытные данные, взятые из литературы.

Таблица 6. Сравнение рассчитанных величин λ_i^∞ ($Ом^{-1}$ $см^2$ г-$экв^{-1}$) тетраалкиламмониевых ионов для первой группы II класса растворителей с опытными литературными данными

Ионы	Пропанол			Ацетон		
	Расчет	[15]	[10]	Расчет	[15]	[17]
$(CH_3)_4N^+$	16.51	15.0	15.18	105.7	99.0	102.5
$(C_2H_5)_4N^+$	14.27	–	15.22	91.2	91.4	93.0
$(C_3H_7)_4N^+$	11.80	12.2	12.48	75.2	74.6	73.7
$(C_4H_9)_4N^+$	10.56	10.7	11.0	67.3	67.3	70.2
$(C_5H_{11})_4N^+$	9.76	9.54	9.76	62.1	58.5	62.8
$(C_7H_{15})_4N^+$	8.27	8.28	8.38	–	–	–

Таблица 7. Сравнение рассчитанных величин λ_i^∞ ($Ом^{-1}$ $см^2$ г-$экв^{-1}$) тетраалкиламмониевых ионов для второй группы II класса растворителей с опытными литературными данными

Ионы	Метилэтилкетон			Бутанол		1,2-Дихлорэтан	
	Расчет	[15]	[17]	Расчет	[10]	Расчет	[15]
$(CH_3)_4N^+$	79.0	76.3	79.1	11.11	9.38	40.5	42.6
$(C_2H_5)_4N^+$	69.8	72.0	75.3	9.83	10.22	35.4	38.2
$(C_3H_7)_4N^+$	59.1	61.2	60.3	8.33	8.56	29.6	31.2
$(C_4H_9)_4N^+$	53.7	54.2	54.5	7.57	7.81	26.8	25.9
$(C_5H_{11})_4N^+$	50.1	49.5	50.2	–	–	24.9	23.0
$(C_6H_{13})_4N^+$	46.3	45.8	–	–	–	–	–
$(C_7H_{15})_4N^+$	43.2	43.1	–	6.11	6.05	–	–

Анализ результатов, приведенных в табл. 1–8, свидетельствует о довольно хорошем согласии расчета с экспериментом. Наибольшие отклонения, обнаруженные в отдельных случаях, часто соизмеримы с разбросом экспериментальных данных, приводимых в различных публикациях.

Сравнение с расчетом по Нернсту–Стоксу–Каннингему (варианты формул (2) и (3)) показывает значительное преимущество модельного описания, предложенного в настоящей работе. Причем, если расчет по формуле (3) лучше согласуется с опытными величинами λ_i^∞ для первых членов ряда C_1–C_7, то расчет λ_i^∞ по (2) более приемлем для последних членов этого ряда. В табл. 10 приведено такое сравнение для λ_i^∞ в водных растворах.

Аналогичный характер соотношений для λ_i^∞, рассчитанных по Нернсту–Стоксу–Каннингему и модели настоящей работы, с опытными величинами проиллюстрирован на рисунке для тетраалкиламмониевых ионов в растворе метилового спирта при 298.15 K.

В заключение необходимо указать, что принципиальное отличие описания тетраалкиламмониевых ионов от одноатомных [7] состоит в учете трех степеней свободы трансляционного движения. Однако точно указать причину необходимости такого учета: большие размеры ионов или

Таблица 8. Сравнение рассчитанных величин λ_i^∞ ($Ом^{-1}$ $см^2$ г-$экв^{-1}$) тетраалкиламмониевых ионов для третьей группы II класса растворителей с опытными литературными данными

Ионы	Метиловый спирт		Этиловый спирт		Ацетонитрил		Муравьиная кислота		Нитрометан	
	Расчет	[15]	Расчет	[12]	Расчет	[10]	Расчет	[15]	Расчет	[10]
$(CH_3)_4N^+$	65.2	68.6	33.7	29.8	100.8	94.5	21.6	23.2	58.63	56.08
$(C_2H_5)_4N^+$	54.8	60.5	28.8	29.4	85.8	85.0	18.0	19.2	49.78	48.82
$(C_3H_7)_4N^+$	44.0	46.1	23.7	23.0	69.8	70.4	14.3	14.6	40.41	40.10
$(C_4H_9)_4N^+$	38.8	38.9	21.1	19.7	61.9	61.7	12.5	13.0	35.84	34.80
$(C_5H_{11})_4N^+$	35.4	35.2	–	–	56.8	55.8	11.4	11.4	32.90	32.10 [15]
$(C_6H_{13})_4N^+$	32.0	31.4	–	–	51.7	50.7				
$(C_7H_{15})_4N^+$	29.3	29.4	16.4	15.0	–	–				

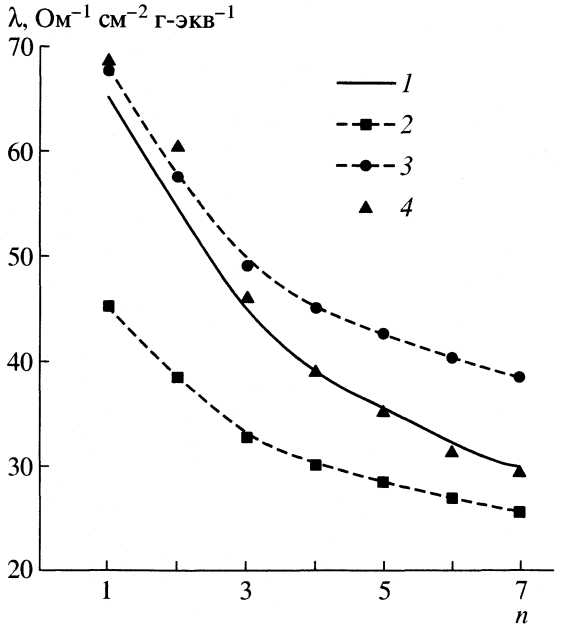
Примечание. Для этилового спирта использовано значение вязкости η = 1.096 сП [10].

Таблица 9. Сравнение рассчитанных величин λ_i^∞ ($Ом^{-1}$ $см^2$ г-$экв^{-1}$) тетраалкиламмониевых ионов в водных растворах с опытными значениями, взятыми из литературы

Ионы	Расчет	Опыт [18]
$(CH_3)_4N^+$	44.46	44.42
$(C_2H_5)_4N^+$	32.78	32.22
$(C_3H_7)_4N^+$	23.38	23.22
$(C_4H_9)_4N^+$	19.46	19.31, 19.47 [19]
$(C_5H_{11})_4N^+$	17.14	17.38

Таблица 10. Сравнение результатов расчета λ_i^∞ тетраалкиламмониевых ионов в водных растворах при 298.15 K, осуществленных по Нернсту–Стоксу–Каннингему (уравнения (2) и (3)) и модели настоящей работы (уравнение (10)) с опытными величинами

Ионы	Расчет по формулам			Опыт [18]
	(2)	(3)	(10)	
$(CH_3)_4N^+$	27.56	41.33	44.46	44.42
$(C_2H_5)_4N^+$	23.41	35.11	32.78	32.22
$(C_3H_7)_4N^+$	19.95	29.92	23.38	23.22
$(C_4H_9)_4N^+$	18.35	27.53	19.46	19.31, 19.47 [19]
$(C_5H_{11})_4N^+$	17.35	26.02	17.14	17.38



Сравнение результатов расчета λ_i^{∞} тетраалкиламмониевых ионов в растворе метилового спирта: *1* – по модели настоящей работы, *2*, *3* – по уравнениям Стокса–Каннингема–Нернста (2), (3) соответственно с экспериментальными величинами (*4*); *n* – число атомов углерода в ионе.

многоатомность структуры в данной ситуации не представляется возможным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Canningham* // Proc. Roy. Soc. 1910. V. 83. A. 357.
2. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. С. 185.
3. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. С. 527.
4. *Трошин В.П.* // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 8. С. 2062.
5. *Князев Д.А.* // Там же. 1961. Т. 35. № 3. С. 612.
6. *Horne R.A., Birkett J.D.* // Electorchim. Acta. 1967. V. 12. P. 1153.
7. *Кузнецова Е.М., Кирсанов Р.С.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1776.
8. *Кузнецова Е.М.* // Там же. 1999. Т. 73. № 12. С. 3280.
9. *Кузнецова Е.М.* // Там же. 2000. Т. 74. № 2. С. 354.
10. *Krumgalz B.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1983. V. 79. P. 571.
11. *Chen J.H., Adelman S.A.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 4. P. 2819.
12. *Spiro M.* // Phys. Chem. of Organic Solvent System I., Plenum. Press. 1973. P. 637, 672–680.
13. *Coetzu J.F., Ganminghem J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1945. V. 87. P. 2529.
14. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия. 1982. С. 19.
15. *Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н.* Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. С. 219–222.
16. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит. 1958. С. 35.
17. *Добош Д.* Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. С. 77.
18. *Kay R.L., Evans D.F.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 70. № 7. P. 2325.
19. *Фиалков Ю.А., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А.* Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. С. 255.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 875–879

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.124

ПАРАМЕТРЫ ПРЕДЕЛЬНОЙ ИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕЛЕНИТА НАТРИЯ

© 2004 г. С. Д. Гениева, Л. Т. Влаев

Университет им. А. Златарова, Бургас, Болгария

E-mail: vlaev@btu.bg

Поступила в редакцию 19.05.2003 г.

На основании измерения электропроводности водных растворов селенита натрия и полученных значений эквивалентной электропроводности ионов при бесконечном разбавлении в температурном интервале 288–313 K вычислены значения изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии активации ионной электропроводности. Полученные результаты изменения энергии трансляции молекул воды из гидратной оболочки ионов по сравнению с чистой водой интерпретированы в рамках теории Самойлова о положительной и отрицательной гидратации ионов. Установленные различия в температурных зависимостях перечисленных параметров объяснены более высокой положительной гидратацией селенитного иона по сравнению с ионом натрия.

Исследования электропроводности являются традиционными в физической химии растворов при изучении сольватации и транспортных свойств электролитов. В соответствии с теорией Самойлова [1], положительная и отрицательная гидратация ионов связывается с различной устойчивостью кластера, образованного ионом и молекулами воды. Кинетическая устойчивость определяется энергией активации процесса обмена молекул воды вблизи иона на молекулы воды в массе растворителя или, по Самойлову, изменением под действием ионов потенциальных барьеров, разделяющих соседние положения равновесия молекул воды. При таком подходе гидратация рассматривается не как связывание ионами того или иного числа молекул воды раствора, а как действие ионов на трансляционные движения ближайших молекул воды. Электропроводность растворов представляет собой направленный активированный переход ионов между молекулами растворителя. Отсюда ясно, что изменения, происходящие в структуре растворитель–вода под действием температуры, природы растворенных веществ или давления, должны влиять и на электропроводности воды и водных растворов [2, 3].

Цель настоящей работы – изучение температурной зависимости изменения эквивалентной электропроводности, энергии Гиббса, энтальпии и энтропии трансляции селенитных и натриевых ионов при бесконечном разбавлении.

Объект исследования – электропроводность водных растворов селенита натрия в температурном интервале 288–313 K. Как известно [4], оба иона положительно гидратированы, причем селенитный анион характеризируется самым высоким значением положительной гидратации среди анионов. Поэтому представляет теоретический интерес изучить и сопоставить температурные зависимости кинетических параметров ионной электропроводности водных растворов селенита натрия. Измерения электропроводности проводили кондуктометром Inolab-WTW (Германия) по методике, подробно описанной в [5]. Относительная ошибка измерения не превышала 0.2% от измеряемой величины. Экспериментальные данные обрабатывали методом наименьших квадратов.

Как известно, основное уравнение кинетической теории Эйринга [6] для газовых реакций записывается в виде:

$$k = \frac{\chi k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_0^{\neq}}{RT}\right), \qquad (1)$$

где k – константа скорости реакции, χ – трансмиссионный коэффициент, k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, $\Delta G_0^{\neq}$ – изменение энергии Гиббса активации при образовании активного комплекса из реагента, R и T имеют обычный смысл. Согласно кинетической теории ионной электропроводности [7] и в соответствии с теорией абсолютных скоростей реакции [6, 8], ионы в электролите мигрируют в результате квантованных переходов из одного устойчивого (равновесного) состояния в другое, причем каждый элементарный скачок происходит на расстояние L и требует некоторой парциальной молярной энергии Гиббса активации процесса $\Delta G_0^{\neq}$. По этой причине предельная ионная электропроводность $\lambda_{\pm}^0$ является величиной, непосредственно связанной со свойствами ионов и растворителя. При таком подходе трансляционный коэффициент χ отра-

жает принципиальную возможность перемещения иона по трем координатам в прямом и обратном направлениях. Поэтому он имеет значение 1/6 [9–16], а уравнение Эйринга приобретает следующий вид:

$$\lambda_{\pm}^{0} = \frac{|z_{\pm}|e_0F}{6h}L^2\exp\left(-\frac{\Delta G_{\lambda}^{\neq}}{RT}\right), \quad (2)$$

где $|z_{\pm}|$ – валентность иона, e_0 – заряд электрона, F – число Фарадея, L – среднее расстояние перескока иона между двумя квазиравновесными состояниями и $\Delta G_{\lambda}^{\neq}$ – изменение изобарного потенциала 1 моля ионов при таком перескоке. Обе последние величины могут быть интерпретированы как кинетические параметры процесса ионной электропроводности. Следует отметить, что те изменения в системе растворенное вещество–растворитель, за которые отвечает структура растворителя, влекут за собой изменения L и $\Delta G_{\lambda}^{\neq}$, причем абсолютная величина этих изменений будет максимальной в бесконечно разбавленных растворах по сравнению с растворами конечных концентраций. Таким образом, электропроводность $\lambda_{\pm}^{0}$, представляющая экспоненциальную функцию от $\Delta G_{\lambda}^{\neq}$, по отношению к растворителю может рассматриваться как "структурно-чувствительная" величина. Поэтому уравнение (2) обычно используется для нахождения кинетических параметров ионов по температурной зависимости предельной электропроводности, которая определяется экспериментально с ошибкой, в ряде случаев не превышающей 0.1–0.3% [16–18].

С учетом связи между основными термодинамическими функциями [19]:

$$\Delta G_{\lambda}^{\neq} = \Delta H_{\lambda}^{\neq} - T\Delta S_{\lambda}^{\neq}, \quad (3)$$

уравнение (2) можно записать в виде [9, 10, 15]:

$$\lambda_{\pm}^{0} = \frac{|z_{\pm}|e_0F}{6h}L^2\exp\left(\frac{\Delta S_{\lambda}^{\neq}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_{\lambda}^{\neq}}{RT}\right). \quad (4)$$

Таким образом, можно вычислить не только значения $\Delta G_{\lambda}^{\neq}$, но и величины $\Delta H_{\lambda}^{\neq}$ и $\Delta S_{\lambda}^{\neq}$, характеризирующие активацию электропроводности растворов электролитов.

Поскольку не существует независимого метода определения длины активированного скачка L, наиболее целесообразно принять ее равной ребру куба, соответствующего объему молекулы растворителя [16, 19–22]:

$$L = (V_m/N_A)^{1/3}, \quad (5)$$

где V_m – молярный объем растворителя (м^3 кмоль$^{-1}$), N_A – число Авогадро (кмоль$^{-1}$). Молярный объем растворителя можно вычислить по соотношению [17, 20]:

$$V_m = M/d, \quad (6)$$

где M – молекулярная масса (кг кмоль$^{-1}$) и d – плотность растворителя (кг м$^{-3}$). Тогда, выражая $\lambda_{\pm}^{0}$ (См м^2 кг-экв$^{-1}$) и F (Кл кмоль$^{-1}$), уравнение (2) можно записать следующим образом [20, 22, 23]:

$$\Delta G_{\lambda}^{\neq} = RT\left[\ln\frac{|z_{\pm}|e_0F}{6h(N_A)^{2/3}} + \frac{2\ln V_m}{3} - \ln\lambda_{\pm}^{0}\right], \quad (7)$$

откуда можно вычислить значения $\Delta G_{\lambda}^{\neq}$ для любой температуры раствора электролита, если известны заранее значения V_m и $\lambda_{\pm}^{0}$ для данной температуры. Если представить графически зависимость установленных значений $\Delta G_{\lambda}^{\neq}$ от температуры и найти коэффициенты эмпирического уравнения этой зависимости, можно вычислить значения $\Delta S_{\lambda}^{\neq}$, дифференцируя полученное уравнение по температуре, имея ввиду что [12, 20]:

$$\Delta S_{\lambda}^{\neq} = -dG_{\lambda}^{\neq}/dT. \quad (8)$$

Зная значения $\Delta S_{\lambda}^{\neq}$ для различных температур, можно вычислить $\Delta H_{\lambda}^{\neq}$, пользуясь известным термодинамическим соотношением (3).

На рисунках представлены только шесть значений температуры, несмотря на то, что измерения проводили через 1 K. С использованием результатов [5] на рис. 1 представлены температурные зависимости эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении для селенита натрия и его ионов. Из рис. 1 видно, что предельная эквивалентная электропроводность повышается с ростом температуры. При этом полученная зависимость хорошо описывается полиномом второй степени. С учетом закона аддитивности Кольрауша о независимости движения ионов [17, 21]:

$$\Lambda_{Na_2SeO_3}^{0} = \lambda_{Na^+}^{0} + \lambda_{SeO_3^{2-}}^{0} \quad (9)$$

температурная зависимость предельной эквивалентной электропроводности растворов селенита натрия может быть представлена кривой *3*. Видно, что все кривые имеют различный наклон, соответственно можно ожидать и различное влияние температуры на кинетические параметры предельной эквивалентной электропроводности. На рис. 2 представлена температурная зависимость энергии Гиббса активации ионной миграции $\Delta G_{\lambda}^{\neq}$, полученная с использованием уравнения (7).

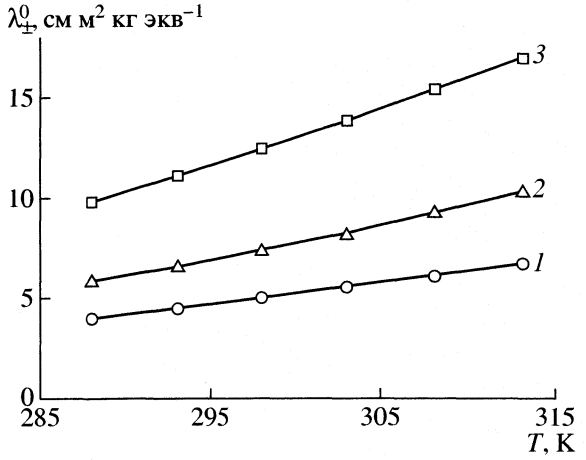


Рис. 1. Температурные зависимости эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении для ионов Na^+ (*1*), SeO_3^{2-} (*2*) и Na_2SeO_3 (*3*).

С повышением температуры величина $\Delta G^{\neq}_{\lambda}$ уменьшается, так как перемещение ионов в растворителе из одного устойчивого положения равновесия в другое происходит тем легче, чем слабее связь иона с его гидратной оболочкой и меньше число молекул, переносимых с ионом при трансляционном движении. Изменение кинетических параметров ионной электропроводности с температурой может быть объяснено усилением трансляционного движения молекул воды при повышении температуры вследствие уменьшения вязкости растворителя, ведущего к снижению энергии активации переноса за счет той ее доли, которая приходится на энергию образования вакансии в структуре растворителя [1, 15, 18, 24]. С другой стороны, с повышением температуры происходят ослабление водородных связей, переориентация молекул и разрушение квазикристаллического каркаса воды [2, 3], что облегчает переход молекул воды из одного равновесного положения в другое. Более высокие значения изменения энергии Гиббса селенитного иона по сравнению с ионом натрия объясняются более высокими значениями положительной гидратации селенитного иона [4] и его более высоким гидратационным числом [5]. Вполне понятно, что чем более гидратирован ион, тем больше будет энергия трансляции молекул воды из его гидратной оболочки. Из уравнения (3) следует, что величина $\Delta G^{\neq}_{\lambda}$ определяется соотношением энергетической и энтропийной составляющих. Поэтому более интересно было бы найти их значения. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса иона натрия описывается полиномом:

$$\Delta G^{\neq}_{Na^+} = 31.0487 - 0.1189T + 1.6980 \times 10^{-4}T^2, \quad (10)$$

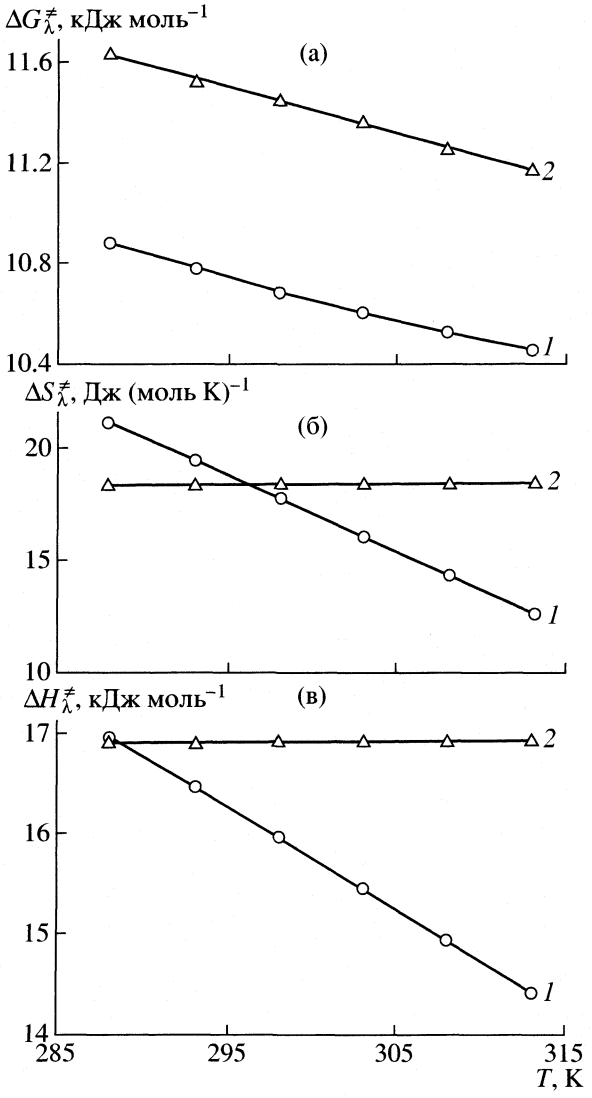


Рис. 2. Температурные зависимости энергии Гиббса (а), энтропии (б) и энтальпии (в) активации миграции ионов Na^+ (*1*) и SeO_3^{2-} (*2*).

а для селенитного иона – полиномом:

$$\Delta G^{\neq}_{SeO_3^{2-}} = 16.7744 - 1.7445 \times 10^{-2}T - 1.5197 \times 10^{-6}T^2. \quad (11)$$

В соответствии с уравнением (8), дифференцируя по температуре уравнения (10) и (11), получаем значения изменения энтропии активации электропроводности $\Delta S^{\neq}_{\lambda}$.

Энтропия активации электропроводности положительна для электролитов в воде и отрицательна в органических растворителях [12, 20, 24–26]. В сильно структурированном растворителе (вода) разрушение, сопровождающееся резким возрастанием энтропии, благоприятствует дви-

Кинетические параметры предельной ионной миграции водных растворов селенита натрия

T, K	$\lambda^0_\pm$, См м^2 кг-экв$^{-1}$		$V_m \times 10^3$, м^3 кмоль$^{-1}$	$\Delta G^{\neq}_\lambda$, кДж моль$^{-1}$		$\Delta S^{\neq}_\lambda$, кДж (моль K)$^{-1}$		$\Delta H^{\neq}_\lambda$, кДж моль$^{-1}$	
	Na^+	SeO_3^{2-}		Na^+	SeO_3^{2-}	Na^+	SeO_3^{2-}	Na^+	SeO_3^{2-}
288	3.972	5.815	18.016	10.88	11.63	21.13	18.33	16.97	16.91
293	4.479	6.608	18.032	10.78	11.52	19.43	18.34	16.47	16.89
298	5.014	7.384	18.053	10.69	11.44	17.73	18.36	15.97	16.91
303	5.567	8.252	18.078	10.60	11.36	16.03	18.37	15.46	16.93
308	6.149	9.280	18.108	10.53	11.25	14.33	18.39	14.94	16.91
313	6.749	10.283	18.141	10.46	11.17	12.64	18.40	14.41	16.93

Примечание. Относительная ошибка полученных величин составляла менее 0.5% для $\Delta G^{\neq}_\lambda$ и 0.8% для $\Delta S^{\neq}_\lambda$ и $\Delta H^{\neq}_\lambda$.

жению ионов. Что касается изменения энтропии активации, для ассоциированных жидкостей она должна быть положительна, поскольку переход в активированное состояние сопровождается в большей или меньшей степени разрушением ассоциатов и, следовательно, понижением упорядоченности структуры жидкости [18, 24]. Кроме того, с повышением температуры распад ассоциатов ведет к снижению упорядоченности структуры растворителя, и величина $\Delta S^{\neq}_\lambda$ должна бы уменьшиться.

На рис. 2б представлена температурная зависимость изменения энтропии активации электропроводности для селенитного и натриевого ионов. Видно, что значения $\Delta S^{\neq}_\lambda$ для иона Na^+ убывают с повышением температуры, в то же время значение $\Delta S^{\neq}_\lambda$ для селенитного иона остается практически постоянным. Причина этого различия заключается в значительно большем радиусе гидратированного селенитного иона ($r_{SeO_3^{2-}}$ = 2.76 Å) по сравнению с ионом натрия (r_{Na^+} = 0.98 Å) [4, 5]. При повышении температуры облегчается образование "дырки" в структуре воды [1–3, 21], через которую маленькие по размеру ионы натрия легче мигрируют, а большие и сильно гидратированные селенитные ионы не могут мигрировать. Это подтверждается и более высокой степенью положительной гидратации селенитного иона [5].

Так как $\Delta G^{\neq}_\lambda$ складывается из энтропийной и энтальпийной составляющих, об энергетике процесса электропроводности следует судить не по величине $\Delta G^{\neq}_\lambda$, а по величине $\Delta H^{\neq}_\lambda$ [16, 19, 26, 27]. В связи с этим, используя уравнение (3), мы вычислили значения $\Delta H^{\neq}_\lambda$ для обоих ионов, соответствующие температурные зависимости представлены на рис. 2в.

Положительные значения $\Delta H^{\neq}_\lambda$ для обоих ионов показывают, что для их перемещения в раствор необходимо затратить энергию для преодоления энергетического барьера миграции молекул воды из гидратной оболочки иона. Из рис. 2в видно, что с повышением температуры значения $\Delta H^{\neq}_\lambda$ для иона натрия уменьшаются, а для селенитного иона остаются неизменными. Различия температурных зависимостей $\Delta H^{\neq}_\lambda$ для обоих ионов могут быть объяснены при учете того, что перемещение ионов в растворе из одного равновесного состояния в другое происходит тем легче, чем слабее связь иона с его гидратной оболочкой и меньше число молекул растворителя, переносимых с ионом при его трансляции. Полученные значения кинетических параметров предельной ионной электропроводности в водных растворах селенита натрия в температурном интервале 288–313 K представлены в таблице.

Таким образом, температурные зависимости величин $\Delta G^{\neq}_\lambda$, $\Delta S^{\neq}_\lambda$ и $\Delta H^{\neq}_\lambda$ для различных ионов определяются структурными особенностями растворителя и характеристикой ионов. Энергия активации трансляционного движения молекул воды из гидратной оболочки ионов определяется его гидратационным радиусом и числом гидратации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
2. *Памфилов А.В., Долгая О.М.* // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 8. С. 1800.
3. *Самойлов О.Я., Носова Т.А.* // Журн. структур. химии. 1965. Т. 6. № 5. С. 798.
4. *Engel G., Hertz H.G.* // Ber. Bunsenges. phys. chem. 1968. B. 72. № 7. S. 808.

5. *Влаев Л., Гениева С.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1574.
6. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Н.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
7. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
8. *Conway B., O'Bockris J., Linton H.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. № 4. P. 834.
9. *Brummer S.B., Hills G.J.* // Trans. Faraday Soc. 1961. V. 57. P. 1816.
10. *Brummer S.B., Hills G.J.* // Ibid. 1961. V. 57. P. 1823.
11. *Brummer S.B.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 5. P. 1636.
12. *Житомирский А.Н.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 10. С. 2661.
13. *Егер Э., Залкинд А.* Методы измерения в электрохимии. Т. 2. М.: Мир, 1977.
14. *Грилихес М.С., Филановский Б.К.* Контактная кондуктометрия. Л.: Химия, 1980.
15. *Грилихес М.С., Филановский Б.К., Майофис С.Л.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 5. С. 1292.
16. *Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. № 9. С. 1068.
17. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
18. *Артамонов Б.П., Грилихес М.С.* // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 4. С. 756.
19. *Артамонов Б.П., Грилихес М.С.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 2. С. 306.
20. *Житомирский А.Н., Эйчис В.Н.* // Укр. хим. журн. 1975. Т. 41. № 3. С. 237.
21. *Ларионов Э.Г.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977. Т. 1. № 2. С. 10.
22. *Житомирский А.Н.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1748.
23. *Фиалков Ю.Я., Чумак В.Л., Квитка А.А., Ковальская В.П.* // Там же. 1980. Т. 54. № 7. С. 1829.
24. *Рябикова В.М., Крумгальз Б.С., Мищенко К.П.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1971. Т. 14. № 8. С. 1969.
25. *Житомирский А.Н., Квитка А.А., Фиалков Ю.Я., Эйчис В.Н.* // Там же. 1980. Т. 23. № 9. С. 1096.
26. *Житомирский А.Н.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 46. № 9. С. 2217.
27. *Фіалков Ю.Я., Квітка О.О., Житомирський О.Н.* // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1979. № 2. С. 127.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 880–885

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

ПОЛЕВАЯ ДИАГРАММА РАСТВОРОВ МОЛЕКУЛ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

© 2004 г. **В. И. Томин, А. Кшыштофович**

Институт физики Померанского педагогического университета, Слупск, Польша

E-mail: tomin@gryf.pap.edu.pl

Поступила в редакцию 03.06.2003 г.

Выведены соотношения для потенциальной энергии молекул с переносом заряда в первом возбужденном синглетном состоянии S_1 в зависимости от реактивного поля растворителя. Показано, что анализ полученной полевой диаграммы и учет соответствующих функций распределения вероятности состояний позволяют описывать и понимать основные свойства молекул с переносом заряда, в том числе особенности, проявляющиеся при возбуждении излучением на красном склоне длинноволновой полосы поглощения (REE-эффекты).

Физико-химические свойства молекул в разбавленных органических растворах можно анализировать [1], рассматривая модели их сольватов. Благодаря статистическим флуктуациям сольваты обладают различными локальными реактивными полями, в которых находится молекула растворенного вещества (активный центр, краситель, люминофор, активатор, реагент и т.д.). Это обстоятельство приводит в частности к возникновению неоднородного уширения спектров, которое существенно изменяет особенности фотопроцессов. Для описания спектральных свойств раствора, а также связанных с поглощением квантов вторичных фотопроцессов, удобна *полевая диаграмма* (представляющая зависимость потенциальной энергии сольвата от напряженности реактивного поля R), которая была обоснована [1–6] феноменологически и теоретически как с помощью статистического подхода [5], так и классическим рассмотрением [6] модели сольвата с активным центром, имеющим постоянное распределение зарядов в S_1-состоянии.

Использование подобных упрощенных схем облегчает и делает наглядным описание неоднородного уширения спектров молекул в полярных растворах, а также позволяет понять их разнообразные спектроскопические и люминесцентные характеристики, особенно возникающие при возбуждении на красном склоне длинноволновой полосы поглощения (Red-Edge Excitation (REE)) эффекты [1, 7], а также в концентрированных растворах, когда проявляется безызлучательный перенос энергии между состояниями неоднородного уширения [1, 7, 8].

В настоящей работе выведены математические соотношения для полевой диаграммы раствора с активным центром с изменяющимся распределением зарядов в S_1-состоянии (в первую очередь к ним можно отнести молекулы с внутренним переносом заряда (ВПЗ) или internal charge transfer (CT)) и проанализированы спектральные свойства таких растворов с учетом соответствующих статистических функций распределения. Использующееся приближение основано на учете универсальных, преимущественно диполь-дипольного характера, межмолекулярных взаимодействий, которые существуют всегда и наиболее сильно проявляются в полярных растворах. Специфические взаимодействия донорно-акцепторного типа в растворах проявляются на фоне универсальных [6] и в данной модели не учитываются.

МОДЕЛЬ АКТИВНОГО ЦЕНТРА С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

Сольват активного центра можно рассматривать в качестве элементарной ячейки раствора [1–6]. В каждом сольвате ближайшее окружение активатора поляризуется его дипольным моментом μ_g (в основном состоянии), что приводит в линейном приближении к возникновению в состоянии равновесия внутреннего реактивного поля

$$R_1 = \chi\mu_g, \qquad (1)$$

где χ – восприимчивость раствора. Неоднородное уширение спектров обусловлено тепловым движением молекул раствора, приводящим к набору разнообразных сольватных оболочек с отличающимися частотами 0–0-переходов.

Зависимость конфигурационной энергии сольвата от реактивного поля R имеет параболичес-

кую форму с минимумом при равновесном значении поля $R = R_1$:

$$E_g(R) = (R - R_1)^2/2\chi. \quad (2)$$

Будем называть сольваты раствора с молекулой красителя в основном и возбужденном состояниях невозбужденными и возбужденными сольватами соответственно. Предполагая электронную энергию основного состояния красителя равной нулю, полную энергию невозбужденных сольватов можно описать уравнением (2).

Частота электронного 0–0-перехода молекулы красителя в зависимости от реактивного поля может быть записана [1–6] в следующем виде:

$$h\nu = h\nu_0 - \Delta\mu R, \quad (3)$$

где ν_0 – частота 0–0-перехода свободной молекулы активатора, $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$, а μ_e – его дипольный момент в возбужденном состоянии. В процессе поглощения кванта $h\nu$ сольват становится возбужденным с энергией

$$E_e(R) = E_g + h\nu. \quad (4)$$

Вычислим энергию $E_e(R)$ для молекул с перераспределением (переносом) электрических зарядов за время жизни возбужденного состояния τ_e, что формально можно учесть изменяющимся дипольным моментом от $\mu_e^{(1)}$ до значения $\mu_e^{(2)}$, которое например, для ряда известных СТ-систем [7] может быть в несколько раз больше, нежели $\mu_e^{(1)}$. Предположим далее, что для области значений поля $R \le R_2$ (где R_2 соответствует равновесному значению поля в возбужденных сольватах) она дается выражением

$$\Delta\mu(R) = \Delta\mu^0 + (\mu_e^{(2)} - \mu_e^{(1)})\exp\left(C\frac{R - R_2}{R - R_1}\right), \quad (5)$$

где $\Delta\mu^0 = \mu_e^{(1)} - \mu_g$ и представляет собой франк-кондоновскую разность между дипольными моментами в основном μ_g и возбужденном $\mu_e^{(1)}$ (local-excited (LE)) состояниях. Константа C определяет ход зависимости $\Delta\mu(R)$. Соответствующие кривые показаны на рис. 1, из которого следует, что ход изменения момента может быть выбран самым разнообразным.

В литературе отсутствуют данные в отношении функции $\Delta\mu(R)$. Известно, что процесс ВПЗ, например, в интенсивно изучающемся классе систем с *твист*-внутренним переносом (twisted internal charge transfer (TICT)) связан с перераспределением электронной плотности в молекуле, возникающей вследствие изменения пространственной ориентации электронодонорных группировок. Несомненно, что такой СТ-процесс контролируется растворителем и зависит еще от внутренних свойств конкретной молекулярной системы. Исходя из экспериментальных данных о кинетике разрешенных во времени спектров [9, 10] можем предположить, что, скорее всего, описывать рост диполя можно с помощью (5) при значениях $C > 1$.

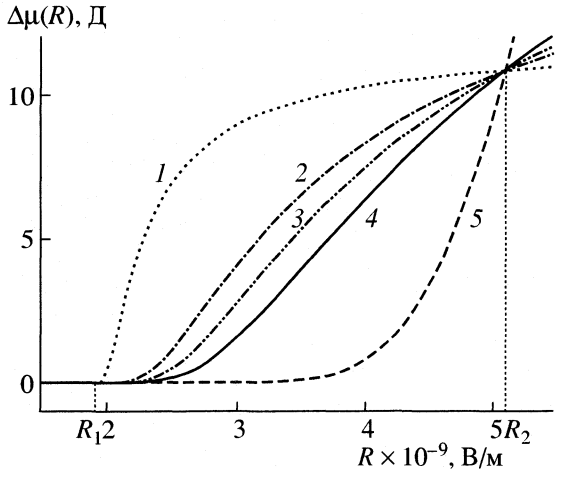


Рис. 1. Зависимости дипольного момента возбужденного состояния от поля R при различных величинах параметра C: *1* – 0.1, *2* – 0.5, *3* – 0.7, *4* – 1.0, *5* – 5.0.

Для простоты в дальнейшем будем считать, что в основном состоянии перенос заряда отсутствует, т.е. $\mu_g^{(1)} \sim \mu_g^{(2)} \sim \mu_g$ (моменты $\mu_g^{(1)}$ и $\mu_g^{(2)}$ соответствуют значениям полей R_1 и R_2, и, следовательно, функция $E_g(R)$ может быть описана выражением (2). Теперь, принимая во внимание функцию $\Delta\mu(R)$, согласно (5), рассчитаем, используя (3) и (4), форму потенциальной кривой $E_e(R)$ в возбужденном S_1-состоянии:

$$E_e(R) = E_g + h\nu = h\nu_0 + \frac{(R - R_1)^2}{2\chi} - \Delta\mu^0 R - (\mu_e^{(2)} - \mu_e^{(1)})\exp\left(C\frac{R - R_2}{R - R_1}\right)R. \quad (6)$$

Эта функция представляет собой ниспадающую кривую от значения $h\nu_0 - \Delta\mu^0 R_1$ при $R = R_1$ до значений $h\nu_0 + \Delta R_{12}^2/2\chi - \Delta\mu^0 R_2 - (\mu_e^{(2)} - \mu_e^{(1)})R_2$ для величин поля $R = R_2$. Выражение (6) применимо для области $R \le R_2$. Для больших величин полей ($R \ge R_2$) изменение дипольного момента постоянно и соответствует максимальному значению $\Delta\mu = \mu_e^{(2)} - \mu_g^{(1)}$. Эта ситуация представляет собой случай полного разделения заряда.

На рис. 2 представлена диаграмма потенциальных кривых основного и возбужденного состояний, вычисленных с помощью выражений (2)–(6).

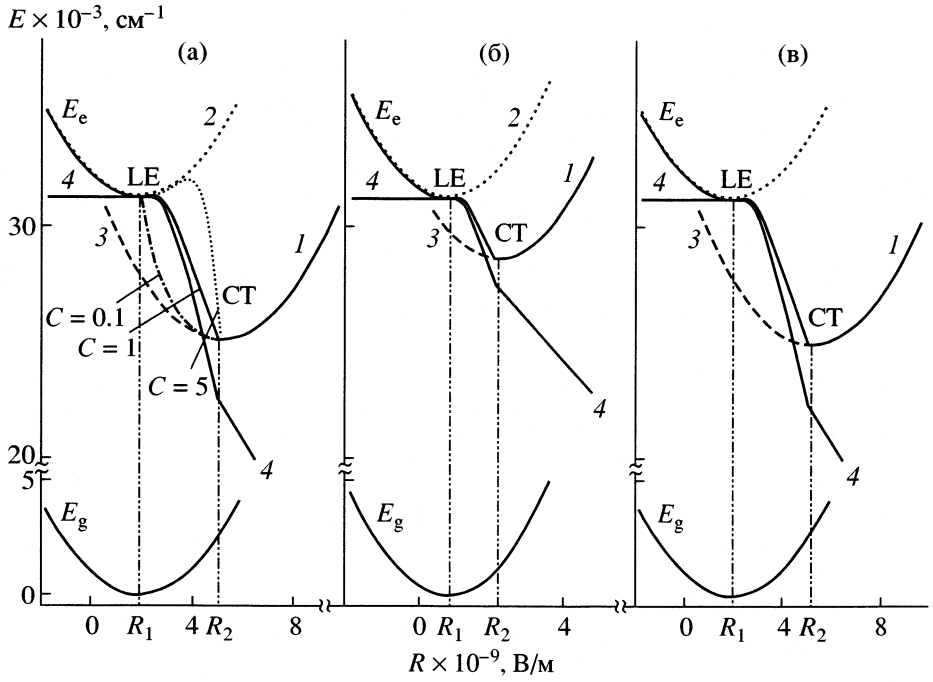


Рис. 2. Потенциальные кривые сольвата в зависимости от напряженности электрического поля R для ДМАБН в растворителях с ε = 26 (а), 2 (б) и 40 (в); *1* – в соответствии с выражением (6); *2* – для LE-состояния, $\Delta\mu(R) = \Delta\mu^\circ$; *3* – для CT-состояния со значениями $\mu_e = \mu_e^{(2)}$; *4* – зависимость частоты 0–0-перехода от величины поля.

Расчет диэлектрической восприимчивости в выражениях (6) выполнялся с помощью модели Онсагера по формуле

$$\chi = 2(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)a^3, \qquad (7)$$

где a – радиус онсагеровской полости. При расчетах использовались следующие значения (которые наиболее близки для молекул диметиламинобензонитрила (ДМАБН) в полярном растворителе [8]) параметров раствора: $\mu_g^{(1)} \approx \mu_g^{(2)} \approx \mu_e^{(1)} \approx 6D$, $\mu_e^{(2)} = 16.5D$ и $a = 0.45$ нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Будем использовать (как и в [1]) термин *полевая диаграмма* для описания зависимости полной энергии сольвата от напряженности электрического поля R. В данном случае (рис. 2) диаграмма построена для молекулы ДМАБН – типичного объекта с CT. Для этих молекул хорошо известно [7], что локально возбужденные (LE), электронные состояния за время жизни τ_e преобразуются в полярных не очень вязких растворах (благодаря изменению ориентации диметильной группы) в CT-состояния с иной конформацией; процесс сопровождается непрерывным ростом диполя от франк-кондоновских значений $\mu_e^{(1)}$ до максимально возможных в CT-состоянии $\mu_e^{(2)}$.

Из рис. 2а (растворитель с диэлектрической проницаемостью ε = 26 (например, этанол)) видно, что функция $E_g(R)$ представляет собой параболу с минимумом при равновесной конфигурации диполей сольвата с полем $R = R_1$ (поскольку мы выбрали μ_g неизменным). Функция $E_e(R)$ имеет (см. кривую *1*) более сложный вид, ее левая ветвь для выбранного набора параметров зависит от константы C (см. (5)) и может иметь небольшие потенциальные барьеры для перехода молекул из локально возбужденного в CT-состояние (с переносом заряда). Как видно из рис. 2а, при величинах C от 0.1 до 1 практически барьера нет; большие значения ($C > 1$) показывают возникновение барьеров, величина которого растет от ~300 см$^{-1}$ при $C = 2$ до ~1400 см$^{-1}$ при $C = 10$. Отметим, что независимые феноменологические построения [10], основанные на использовании данных кинетических измерений, тоже дают для ДМАБН подобной величины барьеры между LE- и CT-состояниями.

Для сравнения с полученной кривой $E_e(R)$ мы представляем на том же самом рисунке две других кривых *2* и *3* в S_1-состоянии. Кривая *2* соответствует случаю, когда $\Delta\mu(R) = \Delta\mu^0 = \text{const}$ (для ДМАБН const = 0), т.е. мы имеем систему без из-

менения дипольного момента (нет ВПЗ); этот случай известен и описан в [1–4] для таких молекул. В свою очередь кривая *3* соответствует тем же молекулам без ВПЗ, однако, с большей разностью дипольных моментов $\Delta\mu = \mu_e^{(2)} - \mu_g^{(1)}$ (как и для правой восходящей ветви кривой *1*).

Как следует из анализа представленных кривых, учет изменения диполя приводит к существенно иному виду потенциальной энергии. Левая часть потенциальной кривой в области $R_1 < R < R_2$ теперь имеет бóльшую крутизну, более глубокое расположение и минимум, сдвинутый в сторону бóльших значений реактивного поля R. Отметим, что именно эта ветвь определяет характеристики процесса изменения диполя или переноса заряда, а также формирование за время жизни τ_e как кинетических, так и спектральных свойств двуполосной люминесценции таких систем, т.е. основные процессы релаксации осуществляются вдоль этой энергетической ветви.

Относительное расположение кривых $E_g(R)$ и $E_e(R)$ таково, что разность энергий S_0- и S_1-состояний, определяющая частоту электронного 0–0-перехода (кривая *4*), в некотором диапазоне изменения поля непрерывно уменьшается с полем. Так, например, для рассматриваемого случая, начиная от $R \sim R_1 \sim 2 \times 10^9$ В/м до $R \sim R_2 \sim 5 \times 10^9$ В/м, она быстро падает, затем скорость падения уменьшается. Величины изменения 0–0-зазора для значений поля в пределах $R_1 < R < R_2$ достигают ~10000 см$^{-1}$. Это создает принципиальную основу для механизма уширения спектров, если учесть, что в растворе вследствие теплового движения будут всегда сосуществовать сольваты со всевозможными значениями реактивных полей.

Характер кривой $E_e(R)$ зависит существенно от диэлектрических свойств раствора (постоянная ε). Соответствующие кривые для тех же самых молекул ДМАБН в неполярном растворителе (ε = 2, близок к гексану), и высокополярном (ε = 40, близок к глицерину), представлены для сравнения на рис. 2б и 2в соответственно. Сравнение кривых $E_e(R)$ показывает, что в неполярных растворителях все процессы сольватации и изменения дипольного момента должны происходить в меньших реактивных полях. Так величины R_1 и R_2 равны соответственно 0.7×10^9 и 2×10^9 В/м в гексане против значений 2.5×10^9 и 5×10^9 В/м в глицерине. Это позволяет понять известный факт более эффективного разделения заряда в возбужденном состоянии в полярной среде, нежели в неполярной. В связи с этим понятно и отсутствие СТ-полос люминесценции для ряда молекул (включая ДМАБН) в неполярном окружении [6], поскольку в таком случае диполь возбужденного состояния остается соответствующим франк-кондоновскому значению и равным $\mu_e = \mu_e^{(1)} = \text{const}$, и, следовательно,

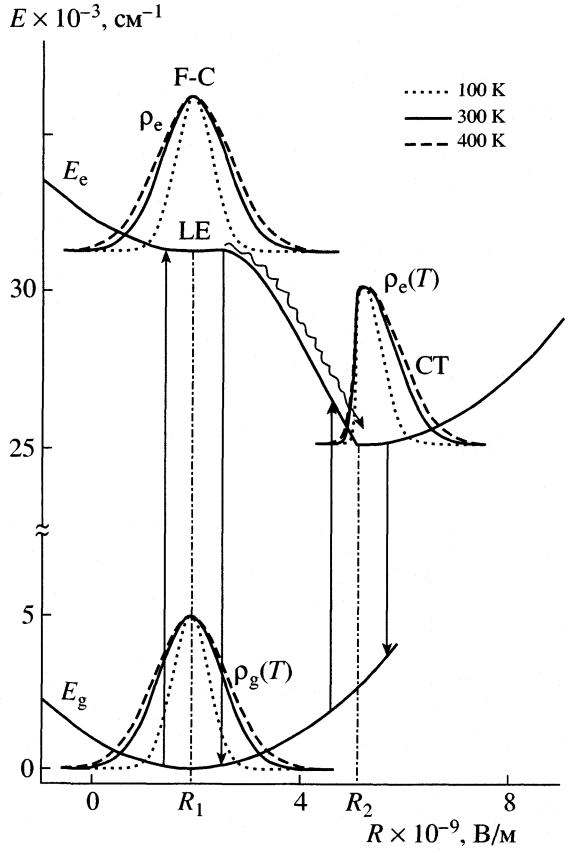


Рис. 3. Полевая диаграмма и функции распределения сольватов ДМАБН в растворителе с ε = 26 по различным конфигурациям в основном $\rho_e(T)$ и возбужденном $\rho_g(T)$ состояниях.

потенциальная кривая E_e идентична параболе на кривой *2*. Очевидно, в такой ситуации уширение спектра не проявляется, что и зарегистрировано, например для ДМАБН в неполярных растворителях [7, 12]. Электронные переходы на полевой диаграмме изображены как вертикальные в соответствии с принципом Франка–Кондона.

Рассчитанные по функции Больцмана вероятности распределения сольватов в функции поля ($\rho_e(T)$ и $\rho_g(T)$) для обоих электронных состояний $E_g(R)$ и $E_e(R)$ приведены на рис. 3. Видно, что тепловой статистический фактор является очень существенным и приводит к достаточно широким распределениям вероятности по полю (и соответственно по частоте 0–0-перехода в силу связи (3)), существование которых необходимо учитывать в соответствующем моделировании спектров поглощения и люминесценции. Полуширина функции распределения (в спектроскопических единицах пересчитанная из полуширины распределения в полевых единицах по формуле (3)) невозбужденных сольватов $\rho_g(T)$ зависит от температуры и является достаточно большой ($\Delta\nu \sim 200$ см$^{-1}$) даже при температурах ~100 K. С нагреванием полуши-

рина быстро растет и достигает 780 $см^{-1}$ для T = = 400 K. Равновесное распределение молекул в возбужденном состоянии $\rho_e(T)$ тоже имеет заметную ширину: при T = 100 K величина $\Delta\nu$ составляет 86 $см^{-1}$, а с последующим нагреванием до 400 K растет до 290 $см^{-1}$.

Следует отметить ощутимые концентрации невозбужденных сольватов с более красными 0–0-переходами в области значений поля между R_1 и R_2 (диапазон (3–4) $\times 10^9$ В/м для этанола). Иными словами, есть конфигурации сольватов, возбуждение которых непосредственно может заселить состояния, близкие к СТ на верхней кривой $E_e(R)$. Фактически это означает, что в принципе возможно прямое возбуждение длинноволновой эмиссии СТ-состояний, и ее интенсивность в соответствующих условиях (высокая температура, большая интенсивность и высокая монохроматичность накачки) может быть достаточно велика. Обычное стоксово возбуждение (в области LE-полосы) создает неравновесное франк-кондоновское распределение ρ_e^{F-C}, подобное имеющемуся в основном состоянии. Процесс его релаксации к равновесному $\rho_e(T)$ зависит от физических характеристик сольвата (дипольные моменты молекул растворителя и люминофора, микровязкость сольвата и кинетика внутримолекулярной реакции LE ⟶ CT) и условий возбуждения.

Если время релаксации удовлетворяет условию $\tau_r \ll \tau_e$, то до высвечивания успевает установиться универсальное распределение $\rho_e(T)$, зависящее только от температуры, и, следовательно, стационарные спектры свечения не будут *помнить* о частоте возбуждения ν_e. В противном случае ($\tau_r \gg \tau_e$, жесткие, с ограниченной подвижностью молекул в сольвате растворы и затрудненный перенос заряда) такая зависимость может регистрироваться. Поглощение и люминесценция в области LE- и CT-полос показаны вертикальными стрелками на рис. 3. Относительные интенсивности LE- и CT-полос эмиссии контролируются константами релаксации процессов (волнистые стрелки вдоль левой ветви кривой $E_e(R)$), которые определяют и вид соответствующей неравновесной функции для возбужденных сольватов $\rho_e(\nu, T)$. Так называемые REE-эффекты связаны с селективным возбуждением более длинноволновых, *красных*, сольватов, характеризующихся большими значениями реактивного поля $R \sim R_2$. В процессе такого возбуждения можно регистрировать излучение только СТ-состояний, в то время как при возбуждении в области LE-полосы наблюдаются как LE-, так и CT-полосы одновременно, если за время τ_e не успевает осуществиться равновесное распределение $\rho_e(T)$. Эти выводы подтверждаются результатами экспериментов для растворов лаурдана [11] и ДМАБН [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены выражения для потенциальной энергии $E_e(R)$ сольватов молекул с ВПЗ от обобщенной конфигурационной координаты (реактивного поля) и показано сильное влияние диэлектрической проницаемости раствора на СТ-процесс. Расположение и форма кривых энергии в S_0- и S_1-состояниях обусловливают неоднородное уширение спектров таких растворов.

Релаксационная левая ветвь потенциальной кривой возбужденного состояния $E_e(R)$ может иметь либо не иметь потенциальные барьеры в области реактивных полей $R_1 < R < R_2$, параметры которых зависят от условий, определяющих ВПЗ, и свойств активного центра. Таким образом, могут быть объяснены причины возникновения этих барьеров, их величины; становятся более понятными различные выводы, дискутируемые в литературе на основе экспериментальных данных, о наличии либо отсутствии барьеров таких реакций.

Представленные полевые диаграммы совместно с соответствующими функциями распределения могут быть использованы для объяснения разнообразных характеристик СТ-реакций, таких как скорости LE ⟶ CT-переходов, спектры поглощения и люминесценции, REE-эффекты и т.д. Анализ имеет более общее значение и применим для широкого круга активных центров, конкретный пример расчета для известного люминофора ДМАБН связан с тем, что для него в литературе имеется весь набор необходимых для построения диаграммы и анализа параметров, в частности, определенных из характеристик их спонтанного испускания.

Авторы выражают благодарность проф. Ю. Хелдту за интерес и поддержку работы и Померанскому педагогическому университету в Слупске за финансирование работы в рамках проекта BW 6/1239/02.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nemkovich N.A., Rubinov A.N., Tomin V.I.* // Topics in Fluorescence Spectroscopy, Principles / Ed. by J.R. Lakowicz. N.Y.: Plenum Press, 1991. V. 2. P. 367.
2. *Томин В.И., Рубинов А.Н.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 35. № 2. С. 237.
3. *Rubinov A.N., Tomin V.I., Bushuk B.A.* // J. Lumin. 1982. V. 26. P. 377.

4. *Мазуренко Ю.Т.* // Оптика и спектроскопия. 1972. Т. 33. № 1. С. 42.
5. *Demchenko A.P.* // J. Lumin. 2002. V. 17. P. 19.
6. *Бахшиев Н.Г.* Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. С. 263.
7. *Lippert E., Rettig W., Bonacic-Koutecky V. et al.* Photophysics of Internal Twisting in Advances in Chemical Physics / Ed. by I. Prigogine, S.A. Rise. 1987. V. 68. P. 1.
8. *Baumann W., Bischof H., Frohling J.-C. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1992. V. 64. P. 49.
9. *Saielli G., Polimeno A., Nordio P. et al.* // Chem. Phys. 1997. V. 223. P. 51.
10. *Zachariasse K.A., Grobys M., von der Haar Th. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 1997. V. 105. P. 373.
11. *Tomin V.I., Heldt J., Brozis M.* // Z. Naturforsch. 2003. B. 58a. S. 109.
12. *Томин В.И., Хубиш К.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2003. Т. 70. № 5. С. 706.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 886–893

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.979.733

ПРОТОНИРОВАНИЕ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ АЛЮМИНИЙ(III)ФТАЛОЦИАНИНОВ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

© 2004 г. С. В. Зайцева, С. А. Зданович, Т. Н. Соколова, Т. Н. Ломова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: svz@isc-ras.ru

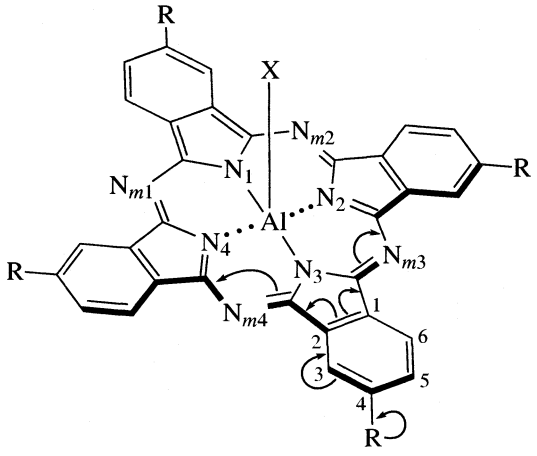
Поступила в редакцию 13.12.2002 г.

Квантово-химическим методом PM3 определены геометрические и энергетические параметры молекул гидрокси- и хлор-экстракомплексов алюминий(III)-, алюминий(III)тетра(4-бром)- и алюминий(III)тетра(4-хлор)фталоцианинов (X)AlPcR_4 (X = OH, Cl, R = 4-Cl, 4-Br) и продуктов их ступенчатого протонирования в газовой фазе. Спектрофотометрическими методами исследованы реакции ступенчатого протонирования фталоцианинов в концентрированной H_2SO_4. Установлено существование моно- и *транс*-дикатионов незамещенного (X)AlPc и замещенных (X)AlPcR_4 в газовой фазе и растворе; в случае (OH)AlPc(4-Cl)$_4$ в сернокислом растворе дикатион образуется за одну равновесную стадию реакции. Определена константа равновесия протонирования (OH)AlPc(4-Br)$_4$ по второй ступени: $K_2 = 4 \times 10^{-9}$ моль$^{-1}$/л. Показано, что изменение основности (X)AlPc при функциональном замещении на галоген обусловлено *–I*-эффектом и положительным эффектом сопряжения заместителей в газовой фазе и сернокислом растворе соответственно. Различная природа влияния заместителей связана со специфической сольватацией (OH)AlPcR_4 по экстралиганду в сернокислых растворах.

Исследование кинетической устойчивости металлофталоцианинов и металлопорфиринов – фундаментальной характеристики их как координационных соединений – проводится в средах с высоким содержанием протонов, необходимых для протонирования координированных атомов азота в ходе диссоциации. В работах [1, 2] показано, что при диссоциации комплексов в концентрированной серной кислоте на зависимостях скоростей процессов от концентрации сольватированных протонов (H_3O^+) или молекул кислоты при определенных концентрациях, различных для разных комплексов, появляются изломы и экстремумы, связанные с изменением формы существования комплексов в реакционной среде или с изменением равновесного состава кислоты. Отсюда вытекает необходимость получения исчерпывающей информации о количестве, строении и концентрационных (по H_2SO_4) областях существования протонированных форм комплексов в средах, где затем может быть изучена их устойчивость по координационным центрам MN_4. Систематические количественные исследования кислотно-основных реакций в среде водной концентрированной H_2SO_4 отсутствуют для большинства металлофталоцианинов.

В настоящее время для прогнозирования и исследования различных процессов широко используется компьютерное моделирование. Включение класса интегралов электронного отталкивания, содержащего параметры перекрывания электронных плотностей взаимодействующих атомов, одинаковых или различных по природе, в метод самосогласованного поля PM3 позволяет оптимизировать структуру макроциклических соединений.

В рамках поставленной выше задачи в настоящей работе методами компьютерного моделирования [3–6] и спектрофотометрии изучены равновесия реакций протонирования галогензамещенных фталоцианинов алюминия(III) состава $(X)_{n-2}MPcR_4$ (X – однозарядный ацидолиганд, R – функциональный заместитель) в газовой фазе и в концентрированной серной кислоте:



X: Cl, OH; R: H (**I**), 4-Cl (**II**), 4-Br (**III**)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты выполнены методом PM3 [4] с полной оптимизацией геометрии с использованием комбинированных сопряженных градиентных методов Флетчера–Ривеса и Полака–Райвиера [7]. Условием окончания счета являлся заданный градиент 0.02 кДж/(моль Å).

Комплексы **II**, **III**, синтезированы по известной методике [8] В.Е. Майзлишем и Г.П. Шапошниковым (Ивановский государственный химико-технологический университет). Процессы протонирования комплексов в концентрированной H_2SO_4 изучены методом спектрофотометрического титрования и электронной абсорбционной спектроскопии с использованием приборов Specol 221 и Hitachi U-2000. Константу протонирования (OH)AlPc(4-Br)$_4$ рассчитывали по уравнению

$$K = \frac{(A_p - A_0)/(A_\infty - A_0)}{1 - (A_p - A_0)/(A_\infty - A_0)} \times \left[a_{H^+} - c^0_{(OH)AlPcR_4}\frac{A_p - A_0}{A_\infty - A_0}\right]^{-1}. \quad (1)$$

Здесь a_{H^+} – активность протона, $c^0_{(OH)AlPcR_4}$ – начальная концентрация металлофталоцианина. Уравнение выведено с использованием закона действующих масс для трехкомпонентной равновесной системы с учетом пропорциональности концентраций и оптических плотностей исходной, протонированной форм комплекса и их равновесных смесей (A_0, A_∞ и A_p) при рабочей длине волны 820 нм. Количество присоединяемых протонов определяли по тангенсу угла наклона прямых в координатах $\lg I - \lg a_{H^+}$, где $I = (A_p - A_0)/(A_\infty - A_0)$. Концентрацию H_2SO_4 марки "х. ч." определяли методом кислотно-основного титрования с погрешностью 0.15%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оптимизированные молекулы алюминий(III)фталоцианина (X)AlPc (**I**) и его галогенпроизводных (X)AlPc(4-R)$_4$ (**II**, **III**) имеют неплоскую, слегка выпуклую структуру. Конденсированные бензольные кольца наклонены в сторону, противоположную ацидолиганду, атом металла выступает из плоскости N_4 (рис. 1). Исходя из расчетных данных (табл. 1) макроцикл в комплексах стерически напряжен. Это следует из сравнения оптимизированных структур металлофталоцианинов с усредненной структурой металлопорфиринов (МР) с наименьшими внутренними напряжениями макроцикла [9]. Анализ данных табл. 1 позволяет отметить, что в отличие от вышеупомянутой структуры порфирина в соединениях **I**–**III** атом алюминия располагается над плоскостью

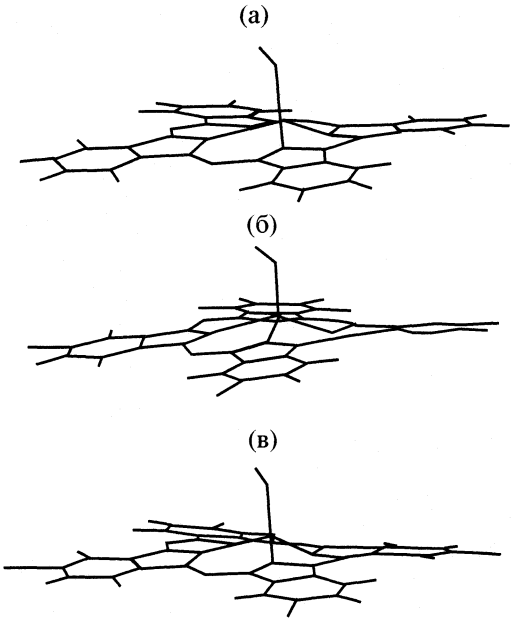


Рис. 1. Структуры (OH)AlPc (а), (OH)AlPc(4-Cl)$_4$ (б) и (OH)AlPc(4-Br) (в), оптимизированные квантово-химическим методом PM3.

N_4, и расстояния как между противоположными внутрициклическими, так и между противоположными внешнециклическим атомами азота (N_1–N_3, N_2–N_4 и N_{m1}–N_{m3}, N_{m2}–N_{m4} соответственно) не одинаковы. Геометрическое строение пиррольных колец также неравнозначно: четыре валентных угла C–N–C в МР одинаковы (105.4°), а в (OH)AlPc(4-Cl)$_4$, например, составляют 107.58, 109.98, 109.83 и 107.53°. Таким образом, макроцикл в алюминий(III)фталоцианинах несимметричен.

При переходе от незамещенных алюминий(III)фталоцианинов (**I**) к их замещенным аналогам (табл. 1, рис. 1) наблюдается рост стерических напряжений макроцикла в аксиальном направлении, о чем свидетельствует увеличение расстояния Al–Ct (Ct – центр координирующей полости фталоцианина): для (OH)AlPc(4-Cl)$_4$ и (Cl)AlPc(4-Cl)$_4$ соответственно на 0.0253, 0.0025 Å, для (OH)AlPc(4-Br)$_4$ и (Cl)AlPc(4-Br)$_4$ соответственно на 0.001, 0.0034 Å. Следует заметить, что нахождение заместителей в положении 4 в соединениях **II**, **III** вызывает стерические напряжения макроцикла, меньшие по сравнению с 3-нитрозамещенными алюминий(III)фталоцианинами [10], где объемные заместители расположены рядом с макроциклом.

Протонирование алюминий(III)фталоцианинов **I**–**III** по внешнециклическим атомам азота приводит к усилению искажения макроцикла с тенденцией роста выхода атома металла из плоскости N_4 (табл. 1, рис. 2). Образование протонированных форм сопровождается закономерным

Таблица 1. Некоторые геометрические характеристики (Å) молекул и протонированных форм металлофталоцианинов и эффективный заряд на реакционном центре макроцикла ($q_{эф}$)

Соединение	N_m–$1H^+$ N_m–$2H^+$	N_m–$3H^+$ N_m–$4H^+$	M–X	M–Ct	N_1–N_3 N_2–N_4	N_{m1}–N_{m3} N_{m2}–N_{m4}	$-q_{эф}$
MP				0	4.02	6.88	
					4.02	6.88	
(Cl)AlPc			2.4645	0.5741	4.0558	6.7381	0.182
					4.0445	6.9832	
(Cl)AlPcH$^+$	0.9906		2.2136	0.5509	4.0761	6.9839	0.133
					4.0573	6.7319	
(Cl)AlPc2H$^+$	0.9921		2.0399	0.6566	4.0787	6.6708	0.026
	0.9971				4.0639	7.0183	
(Cl)AlPc3H$^+$	0.9949	0.9949	1.9960	0.6651	4.0992	7.0143	0.077
	0.9979				4.0565	6.6679	
(Cl)AlPc4H$^+$	0.9972	0.9986	1.9756	0.6881	4.0876	6.7347	
	1.0049	0.9986			4.0871	7.0137	
(OH)AlPc			1.7404	0.6889	4.0474	6.7183	0.194
					4.0362	6.9820	
(OH)AlPcH$^+$	0.9947		1.7305	0.6774	4.0553	6.7325	0.128
					4.0378	6.9708	
(OH)AlPc2H$^+$	0.9943		1.7215	0.7081	4.0529	6.7283	0.031
	0.9976				4.0577	6.9607	
(OH)AlPc3H$^+$	0.9965	0.9966	1.7138	0.6739	4.0779	6.9892	0.075
	0.9982				4.0612	6.7065	
(OH)AlPc4H$^+$	0.9973	0.9979	1.7062	0.7039	4.0819	6.7295	
	1.0003	0.9989			4.0894	7.0079	
(Cl)AlPc(4-Cl)$_4$			2.2596	0.5766	4.0561	6.7376	0.179
					4.0450	6.9841	
(Cl)AlPc(4-Cl)$_4$H$^+$	0.9931		2.2037	0.6169	4.0577	6.6984	0.138
					4.0589	7.0064	
(Cl)AlPc(4-Cl)$_4$2H$^+$	0.9921		2.0401	0.6829	4.0641	6.6734	0.029
	0.9970				4.0784	7.0193	
(Cl)AlPc(4-Cl)$_4$3H$^+$	0.9936	0.9956	2.0022	0.6949	4.0050	6.6754	0.060
	0.9980				4.1028	7.0101	
(Cl)AlPc(4-Cl)$_4$4H$^+$	0.9976	0.9995	1.9875	0.6792	4.0889	6.7435	
	0.9976	0.9965			4.0831	7.0081	
(OH)AlPc(4-Cl)$_4$			1.7392	0.7142	4.0479	6.7181	0.191
					4.0366	6.9817	
(OH)AlPc(4-Cl)$_4$H$^+$			1.7289	0.7054	4.0506	6.6783	0.121
	0.9936				4.0564	6.9959	
(OH)AlPc(4-Cl)$_4$2H$^+$	0.9968		1.7212	0.7310	4.0721	6.6623	0.031
	0.9919				4.0606	7.0013	
(OH)AlPc(4-Cl)$_4$3H$^+$	0.9979		1.7147	0.7317	4.0988	6.9986	0.052
	0.9932	0.9959			4.0499	6.9986	
(OH)AlPc(4-Cl)$_4$4H$^+$	0.9978	0.9995	1.7100	0.7088	4.0785	6.7307	
	0.9969	0.9967			4.0898	7.0007	
(Cl)AlPc(4-Br)$_4$			2.2574	0.5775	4.0562	6.7368	0.177
					4.0454	6.9832	

Таблица 1. (Окончание)

Соединение	N_m–1H$^+$ N_m–2H$^+$	N_m–3H$^+$ N_m–4H$^+$	M–X	M–Ct	N_1–N_3 N_2–N_4	N_{m1}–N_{m3} N_{m2}–N_{m4}	$-q_{эф}$
(Cl)AlPc(4-Br)$_4$H$^+$	0.9916		2.1977	0.5822	4.0622	6.7463	0.167
					4.00626	6.9671	
(Cl)AlPc(4-Br)$_4$2H$^+$	0.9977		2.0464	0.6592	4.0584	6.7481	0.022
	0.9944				4.0572	6.9577	
(Cl)AlPc(4-Br)$_4$3H$^+$	0.9990	0.9948	2.0032	0.6703	4.0844	6.7471	0.087
	0.9979				4.0587	6.9804	
(Cl)AlPc(4-Br)$_4$4H$^+$	1.0003	0.9985	1.9776	0.6864	4.0862	6.7332	
	0.9971	0.9984			4.0870	7.0127	
(OH)AlPc(4-Br)$_4$			1.7387	0.6895	4.0486	6.7174	0.189
					4.0365	6.9815	
(OH)AlPc(4-Br)$_4$H$^+$	0.9917		1.7291	0.6774	4.0577	6.7217	0.180
					4.0569	6.9752	
(OH)AlPc(4-Br)$_4$2H$^+$	0.9916		1.7136	0.7053	4.0546	6.7312	0.029
	0.9944				4.0584	6.9624	
(OH)AlPc(4-Br)$_4$3H$^+$	0.9989	0.9947	1.7136	0.7054	4.0809	6.9941	0.087
	0.9976				4.0608	6.7084	
(OH)AlPc(4-Br)$_4$4H$^+$	1.0002	0.9987	1.7071	0.7082	4.0897	7.0092	
	0.9972	0.9977			4.0815	6.7225	

Примечание. Для МР (усредненной структуры металлопорфирина с наименьшим стерическим напряжением макроцикла [9]) указаны длины связей C_{m1}–C_{m3}, C_{m2}–C_{m4}.

уменьшением длины аксиальных связей Al–O и Al–Cl (табл. 1). В случае комплексов замещенных алюминийфталоцианинов (Cl)AlPc(R)$_4$ имеет место корреляция между выходом атома металла из плоскости N_4 ($l_{Al–Ct}$) и числом присоединенных протонов. Для гидроксо-экстракомплексов (OH)AlPc(R)$_4$ подобная зависимость не наблюдается по причине более высокой прочности и меньшей поляризуемости связей Al–O по сравнению с Al–Cl.

По данным расчета при хлорзамещении суммарный отрицательный заряд ($-q_{эф}$) на координированных атомах N уменьшается на 0.104 и 0.061 заряда электрона для (OH)AlPc(4-Cl)$_4$ и (Cl)AlPc(4-Cl)$_4$ соответственно. При бромзамещении уменьшение заряда незначительно и составляет соответственно 0.005 и 0.008 заряда электрона для (OH)AlPc(4-Br)$_4$ и (Cl)AlPc(4-Br)$_4$. Введение заместителей в макроцикл приводит также и к понижению суммарного отрицательного заряда на внешнециклических атомах N на 0.012, 0.026 и 0.012, 0.020 заряда электрона для (OH)AlPc(4-Cl)$_4$, (OH)AlPc(4-Br)$_4$ и (Cl)AlPc(4-Cl)$_4$, (Cl)AlPc(4-Br)$_4$ соответственно.

Энергия протонирования нейтральных молекул замещенных алюминий(III)фталоцианинов первым протоном $\Delta E_{св}$ составляет от –209.2 до –211.9 ккал/моль, что соизмеримо со значением для молекулы NH_3 (–207 ккал/моль [11]) и соответствует полному переносу первого протона к основанию – алюминий(III)фталоцианину. Присоединение второго и последующих протонов характеризуется резким понижением энергии взаи-

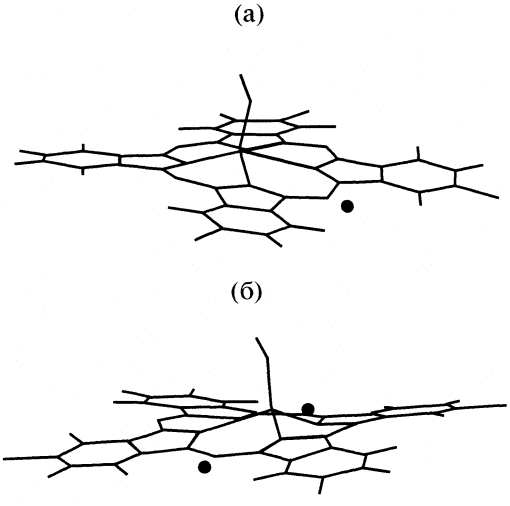


Рис. 2. Структуры (OH)AlPc(4-Cl)$_4$H$^+$ (а) и (OH)AlPc(4-Cl)$_4$H$_2^{2+}$ (б), оптимизированные квантово-химическим методом PM3.

Таблица 2. Общие энергии связи ($E^{св}_{общ}$, ккал/моль) и энергии ступенчатого протонирования ($\Delta E_{св}$, ккал/моль) молекул металлофталоцианинов

Комплекс	$-E^{св}_{общ}$	$-\Delta E_{св}$	Комплекс	$-E^{св}_{общ}$	$-\Delta E_{св}$
(Cl)AlPc	7130.7		(OH)AlPc(4-Cl)$_4$	7176.9	
(Cl)AlPcH$^+$	7043.9	214.23	(OH)AlPc(4-Cl)$_4$H$^+$	7087.8	211.90
(Cl)AlPc2H$^+$	6891.9	148.96	(OH)AlPc(4-Cl)$_4$2H$^+$	6940.1	153.26
(Cl)AlPc3H$^+$	6677.2	86.25	(OH)AlPc(4-Cl)$_4$3H$^+$	6728.2	89.17
(Cl)AlPc4H$^+$	6399.0	23.27	(OH)AlPc(4-Cl)$_4$4H$^+$	6459.6	32.35
(OH)AlPc	7243.4		(Cl)AlPc(4-Br)$_4$	6997.1	
(OH)AlPcH$^+$	7158.0	215.64	(Cl)AlPc(4-Br)$_4$H$^+$	6905.3	209.09
(OH)AlPc2H$^+$	7010.9	153.96	(Cl)AlPc(4-Br)$_4$2H$^+$	6749.4	145.07
(OH)AlPc3H$^+$	6798.4	88.44	(Cl)AlPc(4-Br)$_4$3H$^+$	6534.3	85.90
(OH)AlPc4H$^+$	6522.4	24.96	(Cl)AlPc(4-Br)$_4$4H$^+$	6257.2	23.98
(Cl)AlPc(4-Cl)$_4$	7063.9		(OH)AlPc(4-Br)$_4$	7110.8	
(Cl)AlPc(4-Cl)$_4$H$^+$	6972.0	209.18	(OH)AlPc(4-Br)$_4$H$^+$	7021.3	211.45
(Cl)AlPc(4-Cl)$_4$2H$^+$	6820.4	149.26	(OH)AlPc(4-Br)$_4$2H$^+$	6868.7	148.37
(Cl)AlPc(4-Cl)$_4$3H$^+$	6606.8	87.55	(OH)AlPc(4-Br)$_4$3H$^+$	6655.6	87.85
(Cl)AlPc(4-Cl)$_4$4H$^+$	6337.1	31.22	(OH)AlPc(4-Br)$_4$4H$^+$	6380.4	26.51

модействия (табл. 2), причем величина $\Delta E_{св}$ для четвертого протона меньше энергии устойчивой водородной связи (–43.9 ккал/моль [12]). Ди- и трикатионы характеризуются промежуточными значениями $\Delta E_{св}$, энергия присоединения второго протона достаточно высока (табл. 2).

Энергетические параметры ступенчатого протонирования (табл. 2), нарастающая деформация в макроцикле, изменение величин зарядов на внешнециклических атомах азота при протонировании, а также геометрические параметры – длины связей N_m–H$^+$ (табл. 1) позволяют сделать вывод о существовании в газовой фазе моно- и *транс*-дипротонированных форм [(X)AlPc(4-R)$_4$H]$^+$ и [(X)AlPc(4-R)$_4$H$_2$]$^{2+}$. В случае трех- и четырехкратно протонированных алюминий(III)-фталоцианинов наблюдается рост межъядерного расстояния N_m–H$^+$ до величины, превышающей таковую для ковалентной связи N–H (0.996 Å в молекуле пиррола [13]) (табл. 1). При протонировании исследуемых комплексов наблюдается общая для всех тенденция уменьшения отрицательного заряда на внешнециклических атомах N и увеличения его на координированных атомах N. Образование дипротонированной формы приводит к такому перераспределению электронной плотности по макроциклу, при котором эффективный отрицательный заряд на непротонированных внешнециклических атомах азота резко (на 0.026–0.031 заряда электрона) понижается, и присоединение третьего протона становится маловероятным.

Для комплексов (OH)AlPc(4-Cl)$_4$ и (Cl)AlPc(4-Br)$_4$ присоединение второго протона приводит к значительному удлинению связи N_m–1H$^+$ и образованию более короткой связи N_m–2H$^+$ (табл. 1), в то время как обычно длина связи со вторым протоном несколько выше, чем с первым. Такое поведение комплексов становится понятным при рассмотрении изменений зарядов на атомах при ступенчатом протонировании и энергий ступенчатого взаимодействия (табл. 2). Для первого комплекса наблюдается самая высокая среди замещенных алюминий(III)фталоцианинов энергия присоединения второго протона, а для второго – высокий эффективный отрицательный заряд на реакционном центре в монопротонированной форме (–0.167 заряда электрона).

С учетом данных по изученным ранее [10] комплексам (X)AlPc(4-Cl)$_4$(5-NO$_2$)$_4$ алюминий(III)фталоцианины по величине $\Delta E_{св}$, характеризующей основность соединений в газовой фазе, можно расположить в ряды соответственно для гидроксо- и хлор-экстракомплексов:

$$(4\text{-Cl})(5\text{-NO}_2) < (4\text{-Br})_4 \le (4\text{-Cl})_4 < \text{H}, \quad (2)$$

$$(4\text{-Br})_4 \le (4\text{-Cl})_4 < \text{H} < (4\text{-Cl})(5\text{-NO}_2). \quad (3)$$

Ряды (2), (3) справедливы для обеих ступеней протонирования за исключением комплекса (Cl)AlPc(4-Cl)$_4$(5-NO$_2$)$_4$, у которого наблюдается наименьшая величина $\Delta E_{св}$ по второй ступени (–131.7 ккал/моль). Расположение галогензамещенных комплексов в рядах (2), (3) свидетельствует о преобладающем проявлении *–I*-эффекта

атомов галогенов по сравнению с положительным эффектом сопряжения. Введение нитрогруппы в положение 5 соединения (X)AlPc(4-Cl)$_4$ способствует проявлению упомянутого эффекта сопряжения атома Cl только в случае хлоридных экстракомплексов (ряд (3)). У (OH)AlPc(4-Cl)$_4$(5-NO$_2$)$_4$ эффект сопряжения заместителя Cl, направленный от периферии ароматической системы к координационному центру комплекса, скомпенсирован электронодонорным экстралигандом OH, образующим с Al менее полярную ковалентную связь по сравнению с Cl.

В целом влияние природы ацидолиганда на основность комплексов (величину $\Delta E_{св}$) ощутимо. В случае комплексов (Cl)AlPc(R)$_4$ наблюдается понижение $\Delta E_{св}$ по сравнению с (OH)AlPc(R)$_4$ на 2.2–2.7 и на 3.3–4 ккал/моль при образовании моно- и дикатионов соответственно.

Спектрофотометрически по зависимости электронного спектра поглощения в концентрированной H_2SO_4 от ее концентрации установлено, что комплекс (OH)AlPc(4-Br)$_4$ образует две протонированные формы

$$(OH)AlPc(4\text{-}Br)_4 + H^+ \overset{K_1}{\rightleftharpoons} (OH)AlPc(4\text{-}Br)_4H^+, \quad (4)$$

$$(OH)AlPc(4\text{-}Br)_4H^+ + H^+ \overset{K_2}{\rightleftharpoons} (OH)AlPc(4\text{-}Br)_4H_2^{2+} \quad (5)$$

с максимумом длинноволновой полосы в электронном спектре поглощения ($\pi \longrightarrow \pi^*$-переход) при 797 и 817 нм (рис. 3). Определены области концентраций H_2SO_4 с преобладанием соответственно первой и второй протонированных форм: 14.5–15.9 и 16.2–18.6 моль/л, а также численное значение константы равновесия протонирования по второй ступени $K_2 = (4 \pm 3) \times 10^{-9}$ л/моль (табл. 3). Кривая спектрофотометрического титрования серной кислотой и соответствующие электронные спектры поглощения монопротонированного комплекса представлены на рис. 4, графическое определение числа присоединяющихся протонов по реакции (5) – на рис. 5.

Первую ступень протонирования комплекса (OH)AlPc(4-Br)$_4$ (уравнение (4)) не удалось исследовать количественно из-за его плохой растворимости в разбавленной серной кислоте. Для хлорзамещенного (OH)AlPc(4-Cl)$_4$ аналогично определена одна протонированная форма с длинноволновым максимумом в спектре поглощения при 805 нм (рис. 3, кривая *1*), существующая в диапазоне концентраций H_2SO_4 от 16.0 до 18.6 моль/л. При концентрациях H_2SO_4 ниже 16.0 моль/л комплекс не переходит в раствор из твердой фазы. С учетом границ существования протонированного комплекса в H_2SO_4, вида его электронного спектра (рис. 3), а также рассмотренных выше данных расчета для газовой фазы можно заключить, что единственная протонированная форма (OH)AlPc(4-Cl)$_4$ представляет собой дикатион, образующийся при одноступенчатом протонировании:

$$(OH)AlPc(4\text{-}Cl)_4 + 2H^+ \rightleftharpoons (OH)AlPc(4\text{-}Cl)_4H_2^{2+}. \quad (6)$$

Аналогичные данные по протонированным формам хлоридных экстракомплексов **II** и **III** нельзя получить, так как при растворении в концентри-

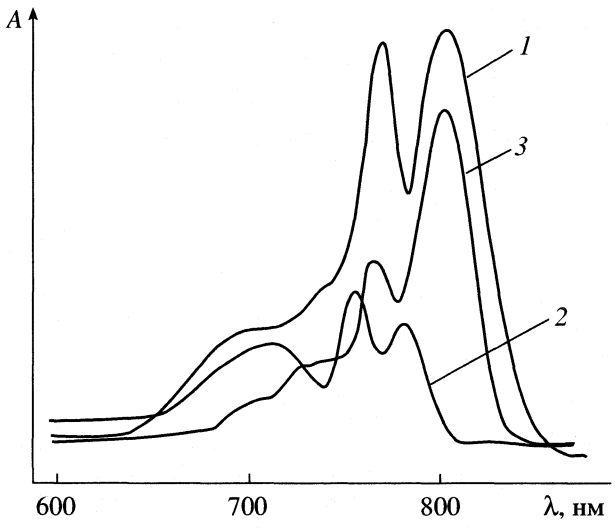


Рис. 3. Электронные спектры поглощения [(OH)AlPc(4-Cl)$_4$H$_2$]$^{2+}$ (*1*), [(OH)AlPc(4-Br)$_4$H]$^+$ (*2*) и [(OH)AlPc(4-Br)$_4$H$_2$]$^{2+}$ (*3*) при 298 K; $c_{H_2SO_4}$ = 16.57 (*1*), 15.01 (*2*), 16.70 моль/л (*3*).

Таблица 3. Оптическая плотность (A_τ) растворов (OH)AlPc(4-Br)$_4$ при рабочей длине волны 820 нм в зависимости от концентрации H_2SO_4 (a_{H^+} – активность протона)

$a_{H^+} \times 10^{-8}$	A_τ	$a_{H^+} \times 10^{-8}$	A_τ	$a_{H^+} \times 10^{-8}$	A_τ
1.15	0.0578 (A_0)	3.15	0.1465	5.08	0.2666
2.08	0.1136	3.56	0.1924	5.71	0.2934
2.51	0.1133	4.05	0.2317	6.50	0.3168
2.86	0.1356	4.41	0.2401	7.50	0.3016
				10.07	0.3560 (A_∞)

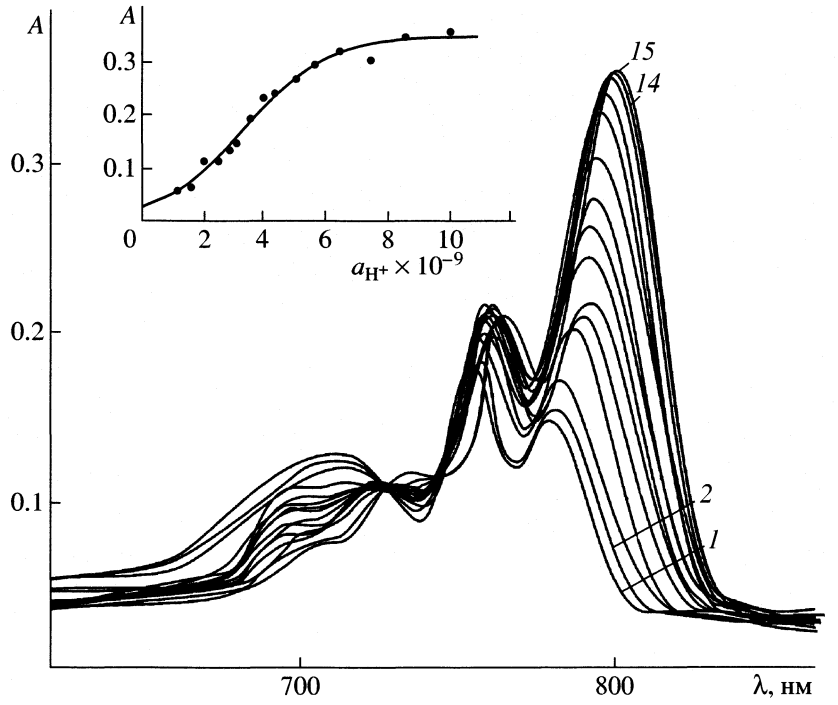


Рис. 4. Электронные спектры поглощения $[(OH)AlPc(4\text{-}Br)_4H]^+$ (*1*) и $[(OH)AlPc(4\text{-}Br)_4H_2]^{2+}$ (*15*) в концентрированной H_2SO_4 и соответствующая кривая титрования при λ = 820 нм и T = 298 K; $c_{H_2SO_4}$ = 15.01 (*1*), 16.70 моль/л (*15*); *2–14* – промежуточные концентрации.

рованной серной кислоте они переходят в соответствующие гидроксокомплексы.

Величина сдвига максимума длинноволновой полосы поглощения при переходе от нейтральных комплексов к их протонированным формам $\Delta\lambda_{max}$ может служить косвенной количественной характеристикой основности [14]. Для нейтральных форм гидроксокомплексов **I–III** максимумы рассматриваемой полосы поглощения в пиридине находятся при 691 [15], 683 и 683 нм соответственно. По величине $\Delta\lambda_{max}$ при протонировании можно построить следующий ряд основности гидроксоэкстракомплексов алюминий(III)фталоцианинов:

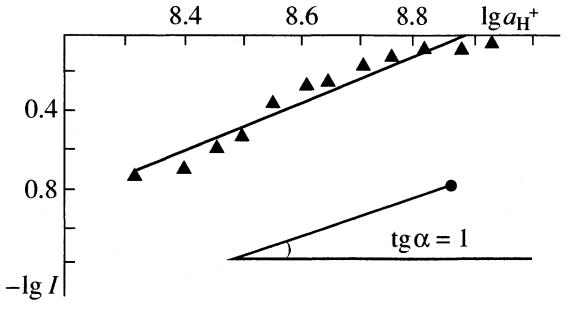


Рис. 5. Зависимость $\lg I - \lg a_{H^+}$ для $(OH)AlPc(4\text{-}Br)_4$ в концентрированной H_2SO_4 (ρ = 0.914).

$$(4\text{-}Cl)(5\text{-}NO_2)\ (64.6\ [10]) < H\ (119\ [15]) < (4\text{-}Cl)_4\ (122.0) < (4\text{-}Br)_4\ (134.0). \quad (7)$$

Таким образом, при переходе от газовой фазы (ряд (2)) к сернокислым растворам (ряд (7)) порядок изменения основности комплексов при галогензамещении меняется на противоположный. Комплекс $(OH)AlPc(4\text{-}Cl)_4(5\text{-}NO_2)_4$ в обоих случаях уступает по основности незамещенному (гидроксо)алюминий(III)фталоцианину. Изменение основности комплексов в сернокислых растворах при функциональном замещении (ряд (7)) указывает, во-первых, на проявление положительного эффекта сопряжения атомов галогенов в отношении внешнециклических атомов N и, во-вторых, на его преобладание над *–I*-эффектом. Это может быть обусловлено специфической сольватацией гидроксо-экстралиганда за счет образования водородных связей $Al—O^{\delta-}\cdots H^+_{solv}$ с находящимися в многократном избытке протонами растворителя. В случае галогеннитрозамещенного (OH)AlPc эффект сопряжения галогена нивелируется направленным противоположно эффектом сопряжения нитрогруппы (ряд (7)).

На основании анализа полученных данных можно сделать вывод, что структура протониро-

ванных и непротонированных металлофталоцианинов и основность последних определяются наряду с их ароматической макроциклической природой типом заместителей и наличием аксиальных лигандов в координационной сфере комплекса. Имеет место хорошая согласованность расчетных и экспериментальных данных при определении количества и состава протонированных форм комплексов. Однако проявление влияния функционального замещения на основность соединений в растворах имеет свою специфику по сравнению с газовой фазой.

Работа выполнена при поддержке Комплексной программы РАН "Новые принципы и методы создания и направленный синтез веществ с заданными свойствами", проект "Направленный синтез циклических и линейных полипирролов – катализаторов, полупроводников и фотопреобразователей".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соколова Т.Н., Ломова Т.Н., Суслова Е.Е. и др.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. В. 6. С. 1030.
2. *Ломова Т.Н., Можжухина Е.Г.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 10. С. 1691.
3. *Anderson W.P., Edwards W.D., Zerner M.C.* // J. Inorgan. Chem. 1986. № 25. P. 2728.
4. *Stewart J.J.P.* // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 221.
5. *Stewart J.J.P.* // J. Computer – Aided Molecular Desing. 1990. V. 4. P. 1.
6. *Schmidt M.W., Baldridge K.K.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
7. *Fletcher R.* Methods of Optimization. N.Y.: John Wiley & Sons, 1980. P. 45.
8. *Шишкина О.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Смирнов Р.П.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. В. 5. С. 860.
9. *Hoard J.L.* // Ann. New-York Acad. Sci. 1973. V. 206. P. 18.
10. *Зайцева С.В., Зданович С.А., Соколова Т.Н., Ломова Т.Н.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 2. С. 291.
11. *Белл Р.* Протон в химии. М.: Мир, 1977. С. 25.
12. *Бушуев Ю.Г.* Структурные свойства жидкостей с различными типами межмолекулярных взаимодействий по данным компьютерного моделирования: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2001. 32 с.
13. *Grossauer A.* Die Chemie der Pyrrole. Berlin: Springer-Verlag, 1974. S. 18.
14. *Негримовский В.М., Деркачева В.М., Калия О.Л., Лукъянец Е.А.* // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61 (123). № 2. С. 460.
15. *Березин Б.Д.* Исследование физико-химических свойств комплексных соединений фталоцианина: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Киев, 1966. 56 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 894–898

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

ТЕПЛОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУХ ПОГЛОЩАЮЩИХ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ В ПОЛЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2004 г. И. В. Кривенко*, Л. А. Уварова**

**Тверской государственный технический университет*

E-mail: krivenko@tvcom.ru

***Московский государственный технологический университет "СТАНКИН"*

E-mail: uvarova_la@rambler.ru

Поступила в редакцию 08.04.2003 г.

Изучено воздействие электромагнитного поля на дисперсные системы. Предложена модель, учитывающая парное взаимодействие частиц и механизмы их взаимного влияния. Предположено, что частицы поглощают электромагнитное излучение, в результате чего внутри частиц возникает распределение тепловых источников, на которое оказывает влияние как электромагнитное поле, рассеянное на соседней частице, так и ее разогрев. Решена тепловая задача для частицы с источником, инициированным как воздействием на частицу внешнего электромагнитного поля, так и влиянием соседней частицы. Показано, что в случае сильного различия между коэффициентами поглощения веществ дисперсных частиц может иметь место тепловой пробой, обусловленный явлением электромагнитного резонанса.

Определение полей температуры и концентраций как внутри, так и вне дисперсной частицы нередко является составной частью фундаментальных задач физической химии в связи с рассмотрением неравновесных процессов, происходящих в дисперсных системах. В настоящей работе изучается воздействие электромагнитного излучения на дисперсные системы. В реальных дисперсных системах имеет место взаимодействие дисперсных частиц между собой, которое обусловлено различными физическими причинами. Здесь предлагается модель, учитывающая парное взаимодействие частиц, и описываются механизмы взаимного влияния частиц.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ДВУМЯ СФЕРИЧЕСКИМИ ПОГЛОЩАЮЩИМИ ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Две сферические частицы радиусов R_1 и R_2 находятся на расстоянии $O_1O_2 = R$ друг от друга (рис. 1). Ось z направлена вдоль линии, соединяющей центры сфер. Волновой вектор падающей плоской волны $\mathbf{k}$ образует угол θ с положительным направлением оси z. Декартова система координат $x'y'z'$ связана с центром первой частицы O_1. Ось z' сонаправлена вектору $\mathbf{k}$, ось x' – вектору напряженности электрического поля $\mathbf{E}$, а ось y' – вектору напряженности магнитного поля $\mathbf{H}$. С центрами сфер связаны декартовы системы координат $x_1y_1z_1$ и $x_2y_2z_2$ (оси x_1 и x_2, y_1 и y_2 параллельны друг другу). Направление оси x_1 выбирается таким образом, чтобы вектор $\mathbf{k}$ лежал в плоскости x_1O_1z, а ось y_1 направлена таким образом, чтобы система координат x_1y_1z была правовинтовой. Также с каждой из указанных декартовых систем координат связывается соответствующая сферическая система координат: $r_1\theta_1\varphi$, $r_2\theta_2\varphi$, $r'\theta'\varphi'$. На рис. 1 че-

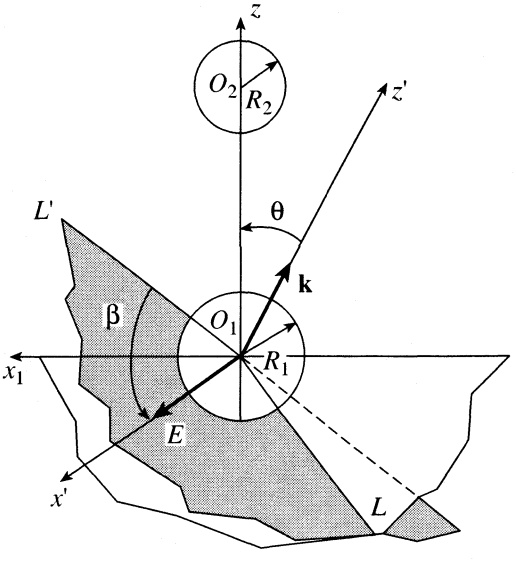


Рис. 1. Две сферические частицы в поле плоской волны. Выбор систем координат.

рез L' обозначена прямая, по которой пересекаются плоскости x_1O_1z и $x'O_1y'$, L – линия пересечения плоскостей $x_1O_1y_1$ и $x'O_1y'$. Электрический вектор **E** образует угол с плоскостью $\varphi = 0$ (β – угол между прямыми L' и x').

Полагая, что электрический и магнитный векторы зависят от времени по гармоническому закону, для их амплитуд можно записать

$$\Delta E + k^{(j)2}E = 0, \quad (1)$$

$$\Delta H + k^{(j)2}H = 0, \quad (2)$$

где $k^{(j)}$ – волновое число в среде j ($k^2 = -k_1k_2$, $k_1 = (i\omega/c)(\varepsilon + i4\pi\sigma/\omega)$, $k_2 = i\omega/c$, ω – циклическая частота, ε – диэлектрическая проницаемость среды, σ – удельная проводимость, c – скорость света, $i = \sqrt{-1}$). Число j принимает значения: $j = 0$ – во внешней среде, $j = 1$ – внутри первой частицы, $j = 2$ – внутри второй частицы.

Для того, чтобы учесть влияние соседней частицы, внешнее по отношению к первой частице, поле $\mathbf{E}_j$ представляется в виде

$$\mathbf{E}_j = \mathbf{E} + \mathbf{E}_k^s, \quad (3)$$

где **E** – электрический вектор плоской монохроматической электромагнитной волны, $\mathbf{E}_k^s$ – световой вектор волны, рассеянной на соседней частице. При этом $j = 1, 2$; $k = 1, 2$; $j \neq k$. Используя теорию Ми взаимодействия электромагнитного поля с одиночной поглощающей сферической частицей, можно представить векторы **E** и **H** через электрический U и магнитный V потенциалы Дебая [1]. В сферической системе координат, связанной с центром каждой из частиц, потенциалы Дебая поля падающего излучения будут иметь вид:

$$U^i = \frac{1}{k^{(0)}}\sum_{l=1}^{\infty} i^{l-1}\frac{2l+1}{l(l+1)}j_l(k^{(0)}r_1)P_l^1(\cos\theta')\cos\varphi', \quad (4)$$

потенциалы Дебая поля, рассеянного j-й сферой,

$$U_j^s = \frac{1}{k^{(0)}}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=-n}^{n} B_{nm}^{(j)}h_n(k^{(0)}r_j)P_n^m(\cos\theta_j)e^{im\varphi}, \quad (5)$$

а потенциалы Дебая во внутренней области сферы j

$$U_j^w = \frac{1}{k^{(j)}}\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=-n}^{n} D_{nm}^{(j)}j_n(k^{(j)}r_j)P_n^m(\cos\theta_j)e^{im\varphi}. \quad (6)$$

Здесь индекс w соответствует поглощенному частицей полю, s – рассеянному на соседней частице полю, i – внешнему полю; B и D – коэффициенты, которые определяются из граничных условий, $P_n^m(\cos\theta)$ – функции Лежандра первого рода [2], $j_n(z)$ – сферические функции Бесселя первого рода [2], $h_n(z)$ – сферические функции Бесселя третьего рода [2].

Выражения для магнитных потенциалов Дебая V записываются аналогичным образом. Граничные условия на поверхности j-й сферы могут быть выражены через потенциалы Дебая следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial r_j}\{r_j(U^i + U_k^s + U_j^s)\} = \frac{\partial}{\partial r_j}\{r_jU_j^w\}\Big|_{r_j = R_j}, \quad (7)$$

$$k_j^{(0)}\{r_j(U^i + U_k^s + U_j^s)\} = k_j^{(0)}r_jU_j^w\Big|_{r_j = R_j}. \quad (8)$$

Аналогичным образом граничные условия могут быть записаны и для магнитного потенциала Дебая. В выражениях (7), (8) потенциалы Дебая поля падающего излучения выражены в системе координат $x'y'z'$, а потенциалы Дебая поля, рассеянного на k-й частице, – в системе координат x_ky_kz ($k = 1, 2$). Далее выражения (4) (внешнее поле) и (5) (поле, рассеянное на k-й частице U_k^s) представляются в виде разложений по собственным сферическим функциям j-й сферы $P_n^m(\cos\theta_j)e^{im\varphi}$. Такое преобразование выполняется с использованием методов теории представления групп. Указанные на рис. 1 три угла поворота Эйлера $\pi/2 - \beta$, θ, $3\pi/2$ полностью определяют вращение g относительно точки O_1, переводящее систему координат $x'y'z'$ в систему x_1y_1z.

Совместное использование теорий Ми и представления групп [3] позволяет, таким образом, определить напряженности электрического и магнитного полей в любой точке для указанной модели. Это было показано нами в работе [4], причем радиусы и состав частиц могут быть различными.

РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВНУТРИ СИСТЕМЫ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ

Тепловой источник q_j определяется на основе решения электродинамической задачи. Как известно (см. например, [5])

$$q_j = 4\pi n_{rj}n_{ij}|\mathbf{E}|^2 I/n_m\lambda, \quad (9)$$

где n_{rj} и n_{ij} – показатель преломления и коэффициент поглощения вещества j-й частицы соответственно, $|\mathbf{E}|^2$ – квадрат амплитуды электрического вектора, I – интенсивность падающего излучения, n_m – показатель преломления вещества среды, λ – длина волны падающего излучения, $j = 1, 2$.

В [6, 7] рассмотрены особенности расчета средних по объему источников тепла. Разбив объем частицы на малые объемы ΔV_k, можно найти среднее

Таблица 1. Зависимость q_j^* от выбора шагов

$\Delta\theta_k$, град	Δr_k, мкм	Δr_k, мкм	$q_j^* \times 10^{-4}$, м$^{-1}$
22.5	22.5	0.1	7.901
10	10	0.05	8.657
5	5	0.05	8.684

Таблица 2. Зависимость q^* от углов Эйлера

θ, град	β, град	$q_j^* \times 10^{-4}$, м$^{-1}$
90	0	8.657
90	90	5.652
45	45	6.336

по объему частицы значение плотности источников тепла

$$q_j = (4\pi n_{rj} n_{ij} I)/(n_m \lambda V) \sum_{k=1}^{n} |\mathbf{E}|^2(r_k, \theta_k, \varphi_k)\Delta V_k. \quad (10)$$

Здесь r_k, θ_k , φ_k – координаты точки внутри малого объема ΔV_k, $|\mathbf{E}|^2(r_k, \theta_k, \varphi_k)$ – квадрат амплитуды вектора напряженности электрического поля (внутри малого объема его значение полагается постоянным), V – объем частицы. Поскольку

$$\Delta V_k = (r_k)^2 \sin\theta_k \Delta\varphi_k \Delta\theta_k \Delta r_k,$$

существенным является выбор шагов Δr_k, $\Delta\theta_k$, $\Delta\varphi_k$. Действительно, используя математический аппарат, применимый к континуальным средам, и рассматривая частицы, радиус которых порядка нескольких микрометров, важно выбирать такие значения ΔV_k, чтобы внутри малого объема содержалось "много" молекул.

Проведем соответствующие оценки для вещества частицы, молекулы которой имеют диаметр порядка диаметра молекулы воды, т.е. порядка нескольких ангстрем. Объем такой молекулы порядка 10^{-29} м^3. Объем частицы радиусом ~1 мкм будет ~3×10^{-18} м^3. Следовательно, в объеме такой частицы содержится $N \approx 10^{11}$ молекул. В малом объеме ΔV_k при различных шагах содержится разное число молекул. Так, например, при $\Delta\theta_k = 22.5°$, $\Delta\varphi_k = 22.5°$, $\Delta r_k = 0.1$ мкм внутри $\Delta V_{k\max}$ содержится ~10^9 молекул. При $\Delta\theta_k = 10°$, $\Delta\varphi_k = 10°$, $\Delta r_k = 0.05$ мкм значение $V_{k\max}$ будет ~10^{-21} м^3. Внутри такого объема содержится ~10^7 молекул.

С уменьшением координаты r_k внутри частицы значение ΔV_k уменьшается. Поэтому при расчетах необходимо в центре частицы выделять такой шаровой объем, чтобы в нем содержалось ~10^3 молекул. В этом случае выделенный объем можно рассматривать как сплошной. При рассмотрении дисперсных частиц (таких, например, как жидкокристаллические капли), вещество которых составляют молекулы со значительно большей эффективной геометрической характеристикой, необходимо проводить оценки $\Delta V_{k\min}$ с использованием расчетов для внутренней энергии частицы.

Нами были проведены расчеты средних значений плотностей источников тепла в системе из двух сферических капель воды радиуса 1 мкм, расстояние между центрами которых 20 мкм. Частицы находятся в воздухе. Длина волны инициирующего теплоперенос лазерного излучения 10.63 мкм. Программа рассчитывает значения $q_j^* = q_j/I$ при различных значениях шагов. При углах Эйлера $\theta = 90°$, $\beta = 0°$ (вектор напряженности электрического поля **E** падающего излучения направлен вдоль линии, соединяющей центры сфер, волновой вектор **k** перпендикулярен этой линии, рис. 1) получены результаты, содержащиеся в табл. 1.

Ранее было показано [4], что при углах Эйлера $\theta = 90°$, $\beta = 0°$, распределение квадрата амплитуды электрического вектора зависит главным образом от значения координаты r внутри частицы. Последний расчет также подтверждает этот факт. Для указанных углов Эйлера можно проводить расчет q_i, разбив частицу на концентрические слои, полагая, что значение $|\mathbf{E}|^2$ постоянно внутри слоя. Такое допущение значительно сокращает время проведения вычислительных экспериментов, а также является существенным при расчете q внутри частиц диаметром ~0.1 мкм (например, частиц углерода в поле гелиево-неонового лазера с длиной волны 0.63 мкм). Взяв шаг по радиальной координате $\Delta r_k = 0.1R_j$, где R_j – радиус частицы, можно найти "объем шага". Получается значение 5×10^{-25} м^3. В этом случае в указанном объеме содержится ~3×10^3 молекул. Разбивать шаровой слой на более мелкие объемы уже нельзя.

Были проведены расчеты q_j^* для различных значений углов Эйлера для указанной системы водных капель. Расчеты проведены для $\Delta\theta_k = 10°$, $\Delta\varphi_k = 10°$, $\Delta r_k = 0.05$ мкм. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Из расчетов следует, что среднее значение плотности источников тепла существенно зависит от расположения системы двух частиц относительно волнового вектора и вектора напряженности электрического поля инициирующего источники лазерного излучения.

На основе проведенных расчетов построены диаграммы, характеризующие распределение температуры по сечению частицы водного аэрозоля радиусом $R_1 = 1$ мкм. Радиус соседней частицы $R_2 = 1$ мкм. Расстояние между центрами частиц $R = 20$ мкм ($R/(R_1 + R_2) = 10$). Длина волны инициирующего теплоперенос лазерного излучения $\lambda = 10.6$ мкм. Температура окружающей среды $T = 273$ K. Коэффициент

теплопроводности среды χ_e = 57.5 мкКал/(см K с), коэффициенты теплопроводности вещества частиц равны $\chi_1 = \chi_2 = 1.35 \times 10^3$ мкКал/(см K с). Значения комплексных показателей преломления вещества частиц (воды) 1.173 + 0.0823*i*. Показатель преломления среды $n_e = 1$. Значения углов Эйлера $\theta = 90°$, $\beta = 0°$. Рассматривалось сечение частицы, соответствующее значениям $\varphi = 0$ сферической координаты относительно центра первой частицы. Средние значения тепловых источников, инициированных лазерным излучением, $q_1 = q_2 = 1.5 \times \times 10^{12}$ Вт/м^3. Здесь $q_j = q_j^* I$, где $q_j^* = 8.657 \times 10^4$ м$^{-1}$, как следует из табл. 2. Значение интенсивности I лазерного излучения выбрано произвольно, эту величину можно варьировать. Таким образом, используя результаты табл. 2, можно при любой заданной интенсивности лазерного излучения получить величину среднего значения теплового источника внутри частицы.

Диаграммы построены в полярных координатах θ_1, r. Расстояние от центра диаграммы до кривой представляет собой разность температур в данной точке внутри частицы и в окружающей среде ΔT. На рис. 2а построены указанные диаграммы для значений координаты r_1 = 0.1 мкм (кривая *1*), r_2 = 0.2 мкм (кривая *2*), r_3 = 0.3 мкм (кривая *3*), r_4 = 0.4 мкм (кривая *4*), r_5 = 0.5 мкм (кривая *5*).

На рис. 2б построены диаграммы для следующих значений: r_1 = 0.6 мкм (кривая *1*), r_2 = 0.8 мкм (кривая *2*), r_3 = 1.0 мкм (кривая *3*).

Для сравнения на одной диаграмме (рис. 2в) показаны распределения температур для значений r_1 = 0.1 мкм (кривая *1*), r_2 = 0.5 мкм (кривая *2*), r_3 = = 1.0 мкм (кривая *3*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные диаграммы показывают, что при малом значении радиуса рассматриваемого сечения (10% от радиуса частицы) диаграмма представляет собой практически окружность ($\Delta T(\theta_1 = = 0°) \approx \Delta T(\theta_1 = 180°)$). С ростом r диаграммы "вытягиваются" по направлению к соседней частице, причем $\Delta T_2(\theta_1 = 0°) > \Delta T_1(\theta_1 = 0°)$, $\Delta T_2(\theta_1 = 180°) < < \Delta T_1(\theta_1 = 180°)$ при $r_1 > r_2$. Ранее в работе [4] было показано, что электромагнитное и тепловое взаимодействие дисперсных частиц может быть заметным и при больших расстояниях между их центрами. Это связано с дифракцией электромагнитного излучения (влияющей также и на распределение тепловых источников). Так, например, при значении $R/(R_1 + R_2) = 3$ электромагнитное взаимодействие частиц минимально [4]. Максимумы электромагнитного взаимодействия расположены для данной системы частиц на расстояниях ~6 – 6.2 мкм. Таким образом, и на больших расстояниях между центрами частиц возникает неоднород-

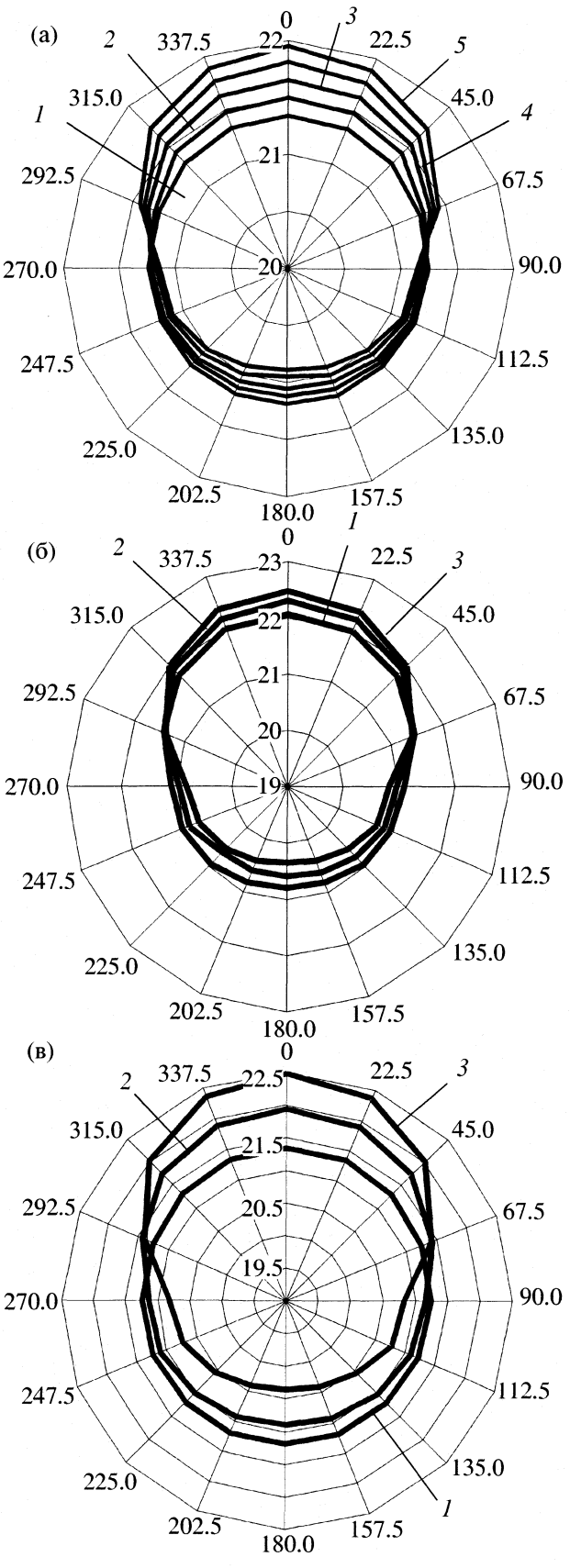


Рис. 2. Диаграммы, характеризующие распределение температуры внутри частицы водного аэрозоля; r = = 0.1–0.5 (а), 0.6–1.0 (б) и 0.1–1.0 мкм (в).

ное распределение температур по сечению частицы, которое усиливается с ростом интенсивности падающего излучения. Вблизи границы дисперсной частицы это распределение носит более неоднородный характер, чем в центральных областях, т.е. происходит выделение некоторого теплового поверхностного слоя частицы. Вид распределения температуры существенно влияет на эволюцию дисперсной системы в поле электромагнитного излучения.

Определение температуры по сечению частицы возможно для любого расположения системы сфер любого радиуса относительно волнового вектора, а также для частиц, неоднородных по своему составу.

Представляет интерес рассмотрение теплового взаимодействия двух дисперсных частиц, одна из которых (первая) поглощает значительно меньше, чем другая (вторая). В этом случае, решая соответствующую тепловую задачу [7], получим следующую формулу для температуры слабопоглощающей частицы:

$$T_1 - T_\infty = [(2\mathrm{ch}\xi - \cos\eta)]^{1/2}\frac{q_2 R_2^2}{\chi_1} \times \times \sum_{n=0}^{\infty} \exp(2n+1)(\xi_2 - \xi/2)P_n(\cos\eta), \quad (11)$$

где χ_1 – коэффициент теплопроводности первой частицы; R_j – радиус j-й частицы; q_2 – плотность теплового источника, обусловленного поглощением электромагнитного излучения второй частицей (q_2 определяется согласно (9)); $\mathrm{ch}\xi_2 = (R^2 + R_1^2 - R_2^2)/2RR_1$, R – расстояние между центрами сфер; ξ и η – координаты в бисферической системе координат ($\xi_1 = \mathrm{const}$, $\xi_2 = \mathrm{const}$ – уравнения поверхностей сфер в бисферической системе координат), T_∞ – температура среды, не возмущенной присутствием частиц. Из (11) следует, что перегрев ΔT_1 слабопоглощающей частицы в данном случае пропорционален плотности q_2. В свою очередь известно, что при определенной частоте падающей электромагнитной волны знаменатели коэффициентов поглощения обращаются в нуль [1] и величина $|\mathbf{E}|^2 \longrightarrow \infty$.

В этом случае, очевидно, вследствие сильного повышения температуры имеет место тепловой механизм разрушения частицы. Одно из условий для определения резонансной частоты может быть найдено из аналитических выражений для коэффициентов поглощения, полученных в [1]. Оно имеет вид:

$$\tilde{n}^{(1)}\zeta_1'^{(1)}(k^{(0)}R_2)\psi_1(\tilde{n}^{(2)}k^{(0)}R_2) - \zeta_1^{(1)}(k^{(0)}R_2)\psi_1'(\tilde{n}^{(2)}k^{(0)}R_2) = 0, \quad (12)$$

где $\tilde{n}^{(1)} = k^{(1)}k_2^{(0)}/k^{(0)}k_2^{(1)}$, $\tilde{n}^{(2)} = k^{(2)}k_2^{(0)}/k^{(0)}k_2^{(2)}$, (j) – индексы, относящиеся к веществам окружающей среды и частиц ($j = 0, 1, 2$), $\zeta_n(z) = zh_n(z)$, $\psi_n(z) = zj_n(z)$. Условие (12), записанное для второй частицы, совпадает с полученным для одиночной сферической частицы [1]. В данном случае может иметь место тепловой пробой, обусловленный явлением электромагнитного резонанса в соседней частице с сильным поглощением.

Таким образом, температурные диаграммы для каждой из дисперсной частиц деформируются тем сильнее, чем больше различие между радиусами частиц. В каждой частице возникает тепловой поверхностный слой, на структуру которого оказывает влияние картина взаимодействия электромагнитного поля с соседней частицей. Для системы двух сильно различающихся по оптическим свойствам частиц может иметь место тепловой пробой, обусловленный явлением электромагнитного резонанса.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проекта № 02-02-96002 и 03-01-00324).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. М.: Наука, 1970. 850 с.
2. Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовица, И. Стиган. М.: Наука, 1979. 830 с.
3. *Виленкин Н.Я.* Специальные функции и теория представления групп. М.: Наука, 1956. 588 с.
4. *Гамаюнов Н.И., Кривенко И.В., Уварова Л.А., Бондарев Ю.З.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2270.
5. *Пришивалко А.П.* Оптические и тепловые поля внутри светорассеивающих частиц. Минск: Наука и техника, 1983. 190 с.
6. *Гамаюнов Н.И., Кривенко И.В.* // Матер. научн.-техн. конф. "Физико-химические и экологические проблемы наукоемких технологий добычи и переработки органогенных материалов". Тверь: ТГТУ, 1999. С. 24–25.
7. *Krivenko I.V., Klinger A.V., Uvarova L.A.* // Mathematical Modeling: Problems, Methods, Applications. N.Y.; Boston; Dordrecht; L.; Moscow: KLUWER ACADEMIC/PLENUM PUBLISHERS, 2001. P. 231–243.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 899–905

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.184:537.311.322

О ВОЗМОЖНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВОЙ ПЛОТНОСТИ В МЕТАЛЛ-АММИАЧНЫХ СИСТЕМАХ

© 2004 г. В. К. Мухоморов

Агрофизический институт, Санкт-Петербург

E-mail: VMukhomorov@agrophys.ru

Поступила в редакцию 10.04.2003 г.

Установлены критерии неустойчивости пространственно-однородного распределения сольватированных в аммиаке электронов по отношению к переходу в неоднородное периодическое состояние. Найдены верхняя и нижняя границы по температуре и концентрации, которые ограничивают область существования периодического распределения электронов. Верхняя граница по параметрам, характеризующим неустойчивость, определена из решения цепочки зацепляющихся уравнений для корреляционных функций распределения, нижняя граница – из решения дисперсионного уравнения при дополнительном условии энергетической выгодности перехода.

Исследованию электронных свойств растворов щелочных металлов в аммиаке посвящено большое число работ. Этот интерес вызван тем, что такие системы обладают рядом необычных свойств. Атомы щелочных металлов в аммиаке диссоциируют на сольватированные электроны (e_s) и положительные ионы металла, причем катионы металлов не обладают сродством к электронам, и эти подсистемы разделены [1]. Полное отсутствие зависимости динамических характеристик металл-аммиачных систем от природы растворенного металла позволяет принять, что состояния сольватированных электронов не зависят от катион-электронного взаимодействия. Это подтверждается данными по теплоте растворения электронов, сдвигу Найта, проводимости и магнитным свойствам электронов в аммиаке и объясняет отсутствие изменений оптического спектра e_s при замене одновалентных металлов двухвалентными. С понижением температуры ниже 80 K происходит резкое повышение эквивалентной проводимости растворов щелочных металлов в аммиаке [2]. При низких температурах в электронной подсистеме наблюдается переход из парамагнитного в диамагнитное состояние [3, 4].

Интерес к особым электронным свойствам растворов щелочных металлов в аммиаке также повысился после экспериментального обнаружения фазового перехода металл–изолятор [5, 6], наблюдения температурной зависимости электросопротивления (снижения на несколько порядков), напоминающего переход в сверхпроводящее состояние. Ряд экспериментальных данных указывает на то, что с увеличением концентрации щелочного металла могут образовываться кластеры, объединяющие до 100 электронов [7, 8].

Для описания состояний электронов в аммиаке используются различные подходы. Наиболее успешным оказался подход, основанный на методах адиабатической трансляционно-инвариантной теории оптического полярона сильной связи. Среда при этом рассматривается как диэлектрический континуум, который характеризуется макроскопическими значениями статической (ε_s = 22.7) и высокочастотной (ε_∞ = 1.756) диэлектрическими проницаемостями. В рамках такого подхода удалось удовлетворительно интерпретировать оптический спектр e_s [9, 10], оптические свойства связанного двухэлектронного димера (биполярона) [11], а также концентрационную и температурную зависимости магнитных свойств электронов в аммиаке [12].

Как было установлено [11, 13, 14], при выполнении определенных требований, накладываемых на диэлектрические параметры конденсированной фазы, могут существовать в диэлектрической полярной среде, в том числе и в аммиаке, связанные двухэлектронные образования биполяронного типа. Сильное электрон-фононное взаимодействие приводит к заметной поляризации среды, причем перекрытие областей поляризации в значительной степени изменяет характер сил, действующих между одноименно заряженными частицами. Обмен продольными оптическими фононами приводит к притяжению на коротких расстояниях двух сольватированных электронов, потенциал взаимодействия которых не является чисто кулоновским и характеризуется на некотором равновесном расстоянии между частицами достаточно глубокой и широкой поляризаци-

онной потенциальной ямой. В нуле парный потенциал взаимодействия конечен. Межэлектронный потенциал имеет отталкивающую кулоновскую асимптотику только на больших расстояниях. Полученный в работах [13–15] вариационным методом в рамках адиабатической трансляционно-инвариантной теории полярона парный межэлектронный потенциал может быть аппроксимирован следующей аналитической формой [12]:

$$\Phi(q) = 2\alpha^2\hbar\omega_0\{[d + cq^2 + (a + b(q - q_0)^2) \times (1 - \exp(-\gamma q))]\exp(-\delta q) + (1 - \exp(-\delta q))\exp(-\kappa q)\varepsilon^*/\varepsilon_\infty q\},$$
$$a = -5.175 \times 10^{-7}, \quad b = 6.885 \times 10^{-3} a_0^{*-2}, \quad (1)$$
$$c = -6.857 \times 10^{-3} a_0^{*-2}, \quad d = 0.001,$$
$$q_0 = 8.67 \times 10^{-3} a_0^*, \quad \delta = 0.2/a_0^*, \quad \gamma = 0.245/a_0^*.$$

За нуль отсчета энергии в (1) принята энергия двух сольватированных электронов, разнесенных на бесконечность друг от друга; q – расстояние между центрами тяжести сольватированных электронов, $\alpha = (1/2\varepsilon^*)(e^2/\hbar\omega_0)(2m^*\omega_0/\hbar)^{1/2}$ – безразмерная константа электрон-фононной связи. Изотропная эффективная масса электрона на дне зоны проводимости ($m^* = 1.73m$) определялась из сопоставления экспериментального (0.845 эВ [16]) и теоретического [13, 14] положений максимума полосы поглощения e_s; $\kappa = (4\pi e^2 n/\varepsilon_s k_Б T)^{1/2}$ – обратная длина дебаевского экранирования дальнодействующих кулоновских взаимодействий в классическом пределе, n – равновесная концентрация сольватированных электронов; $a_0^* = (\varepsilon^* m/m^*)a_0$ – эффективный боровский радиус. Эффективная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon^{*-1} = \varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_s^{-1}$; $\hbar\omega_0$ – предельная энергия продольных длинноволновых оптических фононов. Предельная частота $\omega_0 = 5.5 \times 10^{13}$ с$^{-1}$ [17] связана с упругими смещениями молекулярных диполей около их положения равновесия. Таким образом, в соответствии с принятыми параметрами величина константы электрон-фононной связи для электронов в аммиаке будет равна $\alpha = 13.4$, причем полученное значение которого укладывается в рамки применимости адиабатической трансляционно-инвариантной теории полярона [18].

Существование притягивающего взаимодействия между сольватированными электронами приводит к изменению электронных свойств растворов щелочных металлов в аммиаке: оптических, магнитных, транспортных свойств, которые в свою очередь зависят от двух параметров – температуры и концентрации электронов. С одной стороны, такое поведение парного потенциала может приводить к возникновению стабильных двухчастичных состояний биполяронного типа, а с другой – может также сопровождаться изменением коллективных свойств сольватированных электронов.

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

В настоящей работе анализируются условия (температура и концентрация электронов), определяющие область возникновения нового необычного коллективного явления – неустойчивости однородного распределения сольватированных электронов в аммиаке по отношению к переходу в структурированное периодическое состояние. Для исследования коллективных свойств электронов с парным потенциалом взаимодействия (1) будем использовать цепочку зацепляющихся интегро-дифференциальных уравнений Боголюбова [19] для равновесных функций распределений. Учитывая, что трансляционная масса M сольватированных электронов значительно превышает эффективную массу m^* [12], будем пользоваться уравнениями, соответствующими классическому случаю. Для монотонных и центральных сил взаимодействия, к каким относится потенциал (1), цепочка уравнений Боголюбова имеет следующий вид:

$$\vartheta\frac{\partial F_s}{\partial q_1^\alpha} + \frac{\partial U_s}{\partial q_1^\alpha}F_s + \frac{N}{V}\int\frac{\partial\Phi(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_{s+1}|)}{\partial q_1^\alpha}F_{s+1}d\mathbf{q}_{s+1} = 0,$$
$$U_s = \sum_{1 \le i \le j \le s}\Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|), \quad (2)$$
$$\alpha = 1, 2, 3, \quad s = 1, 2, \ldots,$$
$$\lim_{V\to\infty}(1/V)\int F_{s+1}(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_{s+1})d\mathbf{q}_{s+1} = F_s(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_s),$$

где $F_s \equiv F_s(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \ldots, \mathbf{q}_s)$ – плотность вероятности расположения группы из s частиц в конфигурационном пространстве; $\vartheta = k_Б T$, T – абсолютная температура, N – число частиц в макроскопическом объеме V. Цепочка уравнений (2) для стационарных функций распределения определяет равновесные свойства многочастичных систем. Как известно, сущность метода состоит во введении последовательности функций, определяющих вероятности различных состояний в конфигурационном пространстве комплексов из одной, двух и т.д. частиц и последующем получении совокупности зацепляющихся уравнений для этих функций. Очевидно, система уравнений (2) не является замкнутой. Чтобы оборвать цепочку и получить замкнутое уравнение для s-частичной функции распределения, следует в уравнении для этой функции при-

ближенно выразить (s + 1)-частичную функцию через s-частичные функции.

Исходя из общего уравнения (2), нетрудно получить цепочку зацепляющихся уравнений для системы N одинаковых частиц, попарно взаимодействующих друг с другом посредством потенциала (1). Первое стационарное уравнение цепочки уравнений, связывающее одночастичную $F_1(\mathbf{q})$ и бинарную $F_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ функции распределения частиц имеет следующий вид:

$$\vartheta\frac{\partial F_1(\mathbf{q})}{\partial q^\alpha} + \frac{N}{V}\int\frac{\partial\Phi(|\mathbf{q}-\mathbf{q}_1|)}{\partial q^\alpha}F_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}_1)d\mathbf{q}_1 = 0. \quad (3)$$

Второе уравнение цепочки уравнений Боголюбова можно записать так

$$\vartheta\frac{\partial F_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)}{\partial q_1^\alpha} + \frac{\partial\Phi(|\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2|)}{\partial q_1^\alpha}F_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) + \frac{N}{V}\int\frac{\partial\Phi(|\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2|)}{\partial q_1^\alpha}F_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)d\mathbf{q}_3 = 0, \quad (4)$$

причем функции F_1 и F_2 удовлетворяют условиям нормировки

$$\lim_{V\to\infty}(1/V)\int F_1(\mathbf{q})d\mathbf{q} = 1, \quad \lim_{V\to\infty}(1/V^2)\int F_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)d\mathbf{q}_1d\mathbf{q}_2 = 1. \quad (5)$$

Для расцепления уравнений (3) и (4) и нахождения в дальнейшем функции распределения F_1 необходимо ввести упрощающие предположения. Аппроксимируем бинарную функцию распределения частиц, находящихся в точках $\mathbf{q}_1$ и $\mathbf{q}_2$ следующей формой:

$$F_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = G_2(|\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2|)F_1(\mathbf{q}_1)F_1(\mathbf{q}_2) \quad (6)$$

и, пользуясь уравнением (4), найдем приближенный аналитический вид парной корреляционной функции $G_2(|\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2|)$. Как известно [19], использование в бинарной функции распределения корреляций во взаимном расположении частиц позволяет провести учет многочастичных эффектов. Принимая во внимание граничное условие, связанное с ослаблением корреляций при увеличении расстояния между частицами, введем естественное дополнительное требование, накладываемое на корреляционную функцию: $G_2 \longrightarrow 1$ при $|\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2| \longrightarrow \infty$.

Будем искать аналитическую форму корреляционной функции G_2 вблизи однородного распределения частиц, т.е. в нулевом приближении полагаем, что $F_1(q)$ = const. Для этого подставим аппроксимацию (6) в уравнение (4). Пренебрегая интегральными слагаемыми в (4), получим уравнение для определения аналитической формы функции G_2:

$$\vartheta\frac{\partial G_2(|\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2|)}{\partial q_1^\alpha} + \frac{\partial\Phi(|\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2|)}{\partial q_1^\alpha}G_2(|\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2|) = 0. \quad (7)$$

После интегрирования (7) находим

$$G_2(|\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2|) = C\exp(-\Phi(|\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2|)/\vartheta), \quad \Phi \longrightarrow 0 \quad \text{при} \quad |\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2| \longrightarrow \infty, \quad (8)$$

где C – постоянная интегрирования. Учитывая требование ослабления корреляций на больших межчастичных расстояниях и условие нормировки функции $F_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$, находим, что C = 1.

В приближении (6) с учетом (8) интегро-дифференциальное уравнение (3) может быть приведено к замкнутому виду

$$\frac{\partial F_1(\mathbf{q}_1)}{\partial q_1^\alpha} + \frac{N}{\vartheta V}\int\frac{\partial\Phi(|\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2|)}{\partial q_1^\alpha}\times \exp(-\Phi(|\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2|)/\vartheta)F_1(\mathbf{q}_1)F_1(\mathbf{q}_2)d\mathbf{q}_2 = 0. \quad (9)$$

Интегрирование уравнения (9) позволяет заменить его нелинейным интегральным уравнением, определяющим одночастичную функцию распределения

$$\ln(\mu F_1(\mathbf{q}_1)) + (N/V\vartheta)\int K(|\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2|)F_1(\mathbf{q}_2)d\mathbf{q}_2 = 0, \quad (10)$$

где $K(|\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2|) = \vartheta[1-\exp(-\Phi(|\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2|)/\vartheta)]$ – эффективный потенциал взаимодействия частиц. Физический смысл ядра интегрального уравнения (10) соответствует потенциалу взаимодействия выделенной частицы, не с какой-нибудь одной частицей, а одновременно со всем коллективом окружающих частиц. Множитель μ от координат не зависит и определяется из условия нормировки (6). Из уравнения (10) можно найти одночастичную пространственную функцию распределения $F_1(\mathbf{q})$. При $|\Phi| \ll \vartheta$ уравнение (10) сводится к известному [20] уравнению самосогласованного поля, которое соответствует мультипликативной аппроксимации бинарной функции распределения. Тривиальным решением нелинейного интегрального уравнения (10) является однородное в пространстве распределение F_1 = const, поскольку в этом случае второе слагаемое в (10) не зависит от $\mathbf{q}_1$. При достаточно высоких значениях параметра ϑ тривиальное решение является единственным решением интегрального уравнения (10). Однако известно [21], что интегральные уравнения типа Гаммерштейна, к которым относится уравнение

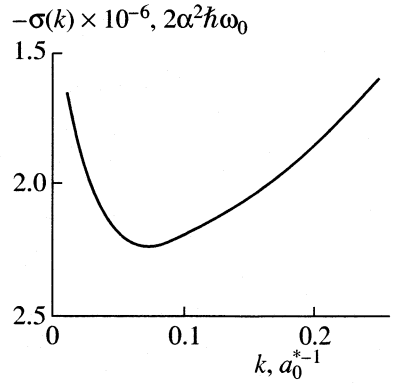


Рис. 1. Зависимость фурье-представления $\sigma(k)$ парного межэлектронного взаимодействия от величины волнового числа.

(10), имеют множество решений, отличающихся от тривиальных при некотором критическом значении параметра уравнения ϑ. Как только параметр ϑ становится меньше некоторого критического значения ϑ_0 (при заданной концентрации частиц), в решениях уравнения (10) появляются новые решения, ответвляющиеся от тривиальных [21].

Поскольку бинарная функция была построена вблизи однородного распределения, то для нахождения нетривиальных решений, ответвляющихся от решения, соответствующего однородному распределению сольватированных электронов, будем пользоваться методом последовательных приближений. С этой целью разложим F_1, μ и ϑ в ряды по малому параметру $(\vartheta_0 - \vartheta)^{1/2}$ и затем линеаризуем уравнение (10). Следуя [21, 22], введем разложения:

$$F_1(\mathbf{q}) = \chi_0 + (\vartheta_0 - \vartheta)^{1/2}\chi_1(\mathbf{q}) + (\vartheta_0 - \vartheta)\chi_2(\mathbf{q}) + \ldots,$$

$$\mu_1 = \mu_0 + (\vartheta_0 + \vartheta)^{1/2}\mu_1 + (\vartheta_0 + \vartheta)\mu_2 + \ldots, \qquad (11)$$

$$1/\vartheta = 1/\vartheta_0 + (\vartheta_0 - \vartheta)/\vartheta_0^2 + \ldots,$$

$$\chi_1 \ll \chi_0 = \text{const}, \quad \mu_1 \ll \mu_0.$$

Критическая температура $T_{\text{кр}}^{(1)} = \vartheta_0/k_{\text{Б}}$ соответствует точке ветвления решений интегрального уравнения (10). Подставим ряды (11) в исходное уравнение (10) и собирая слагаемые при одинаковых степенях $(\vartheta_0 - \vartheta)^{1/2}$ получим последовательность уравнений, из которых в нулевом приближении имеем уравнение:

$$\ln\mu_0\chi_0 + (N/V)\int\chi_0(1 - \exp(-\Phi/\vartheta_0))d\mathbf{q}_2 = 0,$$

$$\lim_{V\to\infty}(1/V)\int\chi_0 d\mathbf{q} = 1, \qquad (12)$$

и в первом приближении

$$\chi_1(\mathbf{q}_1) + (N/V) \times$$

$$\times\int(1 - \exp(-\Phi(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|)/\vartheta_0))\chi_1(\mathbf{q}_2)d\mathbf{q}_2 = -\mu_1/\mu_0, \qquad (13)$$

$$\lim_{V\to\infty}(1/V)\int\chi_1(\mathbf{q})d\mathbf{q} = 0.$$

Очевидно, уравнения (12) определяет однородное распределение частиц в неограниченном пространстве и удовлетворяется при $\chi_0 = \text{const}$.

Критическое значение параметра ϑ_0, при котором появляются решения, ответвляющиеся от однородных, можно найти из соответствующего однородного интегрального уравнения

$$\chi_1(\mathbf{q}_1) + (N/V)\int(1 - \exp(-\Phi(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|)/\vartheta_0)) \times \qquad (14)$$

$$\times\chi_1(\mathbf{q}_2)d\mathbf{q}_2 = 0.$$

Поскольку интегральное уравнение (14) имеет непрерывный спектр собственных значений [20], то при поиске нетривиального решения введем дополнительное условие – периодичность решений. Будем искать стационарное решение интегрального уравнения для макроскопического распределения частиц в следующем виде:

$$\chi_1(\mathbf{q}) = A\exp(-i\mathbf{kq}), \qquad (15)$$

где A – нормировочная постоянная. Подставляя (15) в однородное интегральное уравнение (14), получаем условие существования решений в данном классе функций, отличающихся от решений, соответствующих однородному распределению частиц:

$$-(N/V)\int(1 - \exp(-\Phi(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|)/\vartheta_0)) \times \qquad (16)$$

$$\times\exp(-i\mathbf{k}(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|)d\mathbf{q}_2 \geq 1.$$

Выполнение неравенства (16) определяет область существования только тривиальных решений. Обращение неравенства (16) при $\vartheta = \vartheta_0$ в равенство соответствует условию появления периодических решений типа (15). Условие (16) можно переписать в компактном виде:

$$-(N/V)\sigma(k_{\min}) \geq 1, \qquad (17)$$

где использовано обозначение

$$\sigma(k) = (4\pi/k)\int_0^\infty(1 - \exp(-\Phi(r)/\vartheta_0))r\sin(kr)dr. \qquad (18)$$

Волновое число $k_{\min}$ определяется из условия минимума функции $\sigma(k)$. Очевидно, что критерий (17) выполняется только при условии $\sigma(k_{\min}) < 0$, а решение будет устойчивым при наличии минимума (рис. 1). Положение минимума функции $\sigma(k)$ дает значение периода структурированного состояния электронов $d = 2\pi/k_{\min}$. Здесь периодичес-

кое распределение электронов отождествлено с периодической компонентой функции (15).

Таким образом, при температурах, задаваемых неравенством (17), плотность электронов, определяемая функцией распределения χ_1, будет иметь периодический вид на фоне однородного распределения χ_0. При заданном значении k_{min} и фиксированной концентрации электронов решение уравнения (17) позволяет также найти точку ветвления интегрального уравнения (14) или критическую температуру $T_{кр}^{(1)} = \vartheta_0/k_Б$ неустойчивости однородного распределения e_s. С увеличением концентрации частиц величина периода зарядового распределения монотонно уменьшается от $d = 370a_0^*$ для $N/V = 10^{16}$ см$^{-3}$ до $d = 56a_0^*$ для $N/V = 10^{20}$ см$^{-3}$, при этом критическая температура возрастает. Таким образом, условие (17) устанавливает, что при $T \le T_{кр}^{(1)}$ однородное распределение электронов становится неустойчивым по отношению к переходу к периодическому структурированному состоянию с периодом d.

АНАЛИЗ ОБЛАСТИ УСТОЙЧИВОСТИ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Границы устойчивости исходного однородного распределения электронов, близкого к равновесному, связаны с существованием собственных колебаний системы взаимодействующих сольватированных электронов. Проанализируем условия неустойчивости однородного распределения частиц. Для этого введем временную функцию распределения $F_1(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t)$, которая мало отличается от соответствующего однородного распределения и удовлетворяет нестационарному кинетическому уравнению [20]:

$$\frac{\partial F_1(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial F_1(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{q}} - \frac{1}{M}\nabla_{\mathbf{v}}F_1\nabla_{\mathbf{q}} \times \left(\int K(|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|)F_1(\mathbf{q}', \mathbf{v}', t)d\mathbf{v}'d\mathbf{q}'\right) = 0. \quad (19)$$

Аналогично можно записать кинетическое уравнение для катионов щелочных металлов. Однако, учитывая, что масса ионов значительно превышает трансляционную массу сольватированного электрона, их влиянием на распределение электронов можно пренебречь, и действие ионов можно рассматривать только как компенсирующий положительный фон. Для констант электрон-фононной связи $\alpha > 5$ трансляционная масса сольватированного электрона определяется соотношением $M = 0.023\alpha^4 m^* \gg m^*$; v – его трансляционная скорость.

Используя кинетическое уравнение (19), определим условия, при которых спонтанные собственные колебания в системе взаимодействующих сольватированных электронов не затухают и тем самым могут приводить к нарушению однородного распределения, и затем сравним этот результат с критерием (17). В том случае, когда заряд электронов в среднем скомпенсирован фоном положительных ионов, уравнение (19) допускает решения в виде $F_0(v) = (N/V)(M/2\pi\vartheta)^{3/2}\exp(-Mv^2/2\vartheta)$ – равновесного максвелловского распределения, зависящего только от изотропно распределенной скорости. Тогда интегро-дифференциальное уравнение (19) можно линеаризовать, полагая что

$$F_1(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t) = F_0(v) + f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t), \quad (20)$$

причем $|f| \ll F_0$ и является малым возмущением стационарного однородного распределения частиц $F_0(v)$. При этих предположениях, сохраняя в уравнении (19) только линейные по $f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t)$ слагаемые, его можно линеаризовать и привести к следующему виду:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{q}} - \frac{1}{M}\frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{v}}\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}}\int K(|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|)f(\mathbf{q}', \mathbf{v}', t)d\mathbf{v}'d\mathbf{q}' - \frac{1}{M}\frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}}\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}}\int K(|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|)F_0(\mathbf{v}')d\mathbf{v}'d\mathbf{q}' = 0. \quad (21)$$

Кинетическое уравнение (21) описывает динамику сольватированных электронов в поле однородно распределенных катионов щелочного металла. Поскольку уравнение (21) не содержит координат явно, то будем искать его решение в виде волн $\exp(i[\mathbf{kq} + (\Omega + i\gamma)t])g(v)$, где Ω – собственная частота колебаний в системе электронов, γ – декремент затухания. Функция $g(v)$ зависит только от скорости частиц. Подставляя последнюю экспоненту в уравнение (21), его можно переписать в операторном виде в фурье-представлении [23]

$$\left(iZ + i\mathbf{kv} - \frac{i\mathbf{k}\vartheta}{M}\frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{v}}\int d\mathbf{v}\right)g_k(v) = 0. \quad (22)$$

Здесь учтено, что последнее слагаемое в (21) обращается в нуль. Из операторного уравнения (22) следует уравнение для полюсов в комплексной плоскости (дисперсионное соотношение, связывающее частоту Ω и волновой вектор $\mathbf{k}$):

$$\frac{V}{N\sigma(k)} = -1 + 2Z\exp(-Z^2)\int_0^Z \exp(s^2)ds. \quad (23)$$

Здесь использовано обозначение $Z = [(\Omega + i\gamma)/k](M/2\vartheta)^{1/2}$, частота $\Omega = \xi\omega_e$, причем параметр ξ задается. За единицу частоты выбираем собственную частоту газа сольватированных электронов $\omega_e = (4\pi ne^2/M)^{1/2}$. Решения уравнения (23) определяют собственные частоты колебаний системы сольватированных электронов. При выводе уравнения (23) учитывалось условие статистической независимости распределения скоростей от

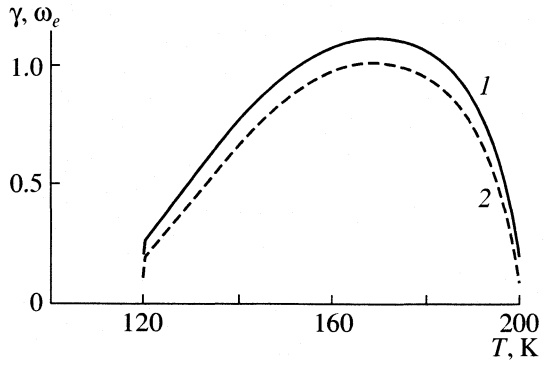


Рис. 2. Зависимости декремента затухания γ от температуры при $n = 5 \times 10^{18}$ см$^{-3}$ и $\xi = 3 \times 10^{-4}$ (*1*), 3×10^{-2} (*2*).

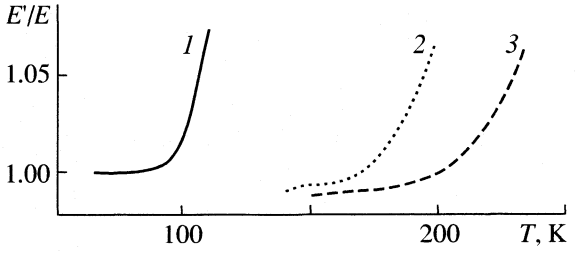


Рис. 3. Температурные зависимости отношения внутренних энергий системы сольватированных электронов для различных концентраций n: *1* – 10^{17}, *2* – $5 \times \times 10^{18}$, *3* – 10^{19} см$^{-3}$.

распределения частиц по пространственным координатам для общей функции распределения $f(\mathbf{q}, \mathbf{v}) = f(\mathbf{q})g(\mathbf{v})$.

Дисперсионное уравнение (23) позволяет установить условия неустойчивости по температуре и концентрации однородного распределения системы сольватированных электронов при распространении возмущения, зависящего от времени. Если в решениях уравнения (23) при заданном значении волнового числа $k_{\min}$ появляются чисто мнимые значения декремента γ, то амплитуды спонтанно возникающих колебаний в распределении электронов будут экспоненциально изменяться, определяя неустойчивость однородного распределения и способствуя тем самым формированию периодической структуры. Будут ли эти возмущения приводить к возрастающей неустойчивости однородного распределения частиц, определяется величиной внутренней энергии конечного состояния системы электронов по сравнению с начальным однородным распределением.

Как показал анализ дисперсионного уравнения (23), при непрерывном понижении температуры со стороны значений, больших критической, спонтанно скачком появляются при температуре, равной критической $T = T_{\text{кр}}^{(1)}$, чисто мнимые значения параметра γ. Температура $T_{\text{кр}}^{(1)}$, в свою очередь, совпадает с границей устойчивости (17) и критерием ветвления решений интегрального уравнения (10) около однородного распределения частиц. На рис. 2 представлена зависимость чисто мнимого значения параметра γ от температуры в частном случае концентрации электронов, равной 5×10^{18} см$^{-3}$ ($T_{\text{кр}}^{(1)} = 200$ K). С понижением температуры ниже $T_{\text{кр}}^{(1)}$ значение параметра γ возрастает, достигая своего максимума при ~170 K.

Как показал анализ, с понижением концентрации частиц максимум $\gamma(T)$ смещается в область более низких температур. Существование максимума указывает, что именно при данных условиях возникающие спонтанные временные возмущения в системе электронов максимальным образом способствуют возникновению периодической компоненты χ_1. С дальнейшим понижением температуры декремент γ уменьшается, и при $T_{\text{кр}}^{(2)} = 120$ K также скачком исчезают его чисто мнимые значения. Следовательно, область возникновения периодической составляющей распределения e_s лежит не во всей области ниже температуры $T_{\text{кр}}^{(1)}$, а определяется интервалом температур $T_{\text{кр}}^{(1)} \geq T \geq T_{\text{кр}}^{(2)}$. Существование нижней границы по температуре образования периодической структуры обусловлено, по-видимому, тем, что с понижением температуры самопроизвольные временные возмущения системы взаимодействующих частиц не могут перевести их из исходного однородного состояния в структурированное периодическое состояние, т.е. существуют пороговые условия возникновения структурности, верхняя граница которых совпадает с критерием (17).

Неоднородное распределение сольватированных электронов будет устойчивым, если его внутренняя энергия лежит ниже по шкале энергий по сравнению с однородным распределением. Внутренняя энергия системы взаимодействующих частиц может быть записана следующим образом:

$$E = \frac{3}{2}n\vartheta + \frac{1}{2}\int \Phi(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|)\rho_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2, \quad (24)$$

т.е. для существования периодического структурированного состояния электронов должно выполняться неравенство $|E'| > |E|$, где E – энергия при однородном распределении электронов, E' – при периодическом. В уравнении (24) использовано определение бинарной плотности частиц $\rho_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = N^2F_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)/V^2$.

На рис. 3 представлена температурная зависимость отношения внутренних энергий E'/E в облас-

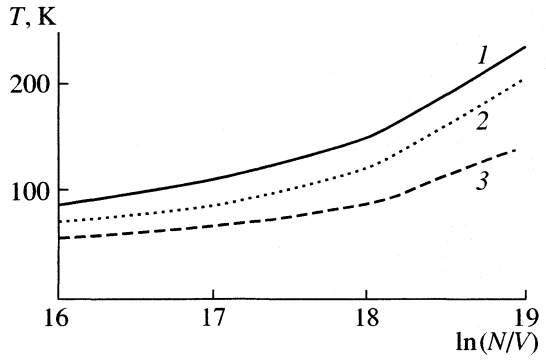


Рис. 4. Область существования периодических структур ограничена линией *1*, соответствующей $T_{кр}^{(1)}$ и кривой *2*, соответствующей температуре $T_{кр}^{(3)}$; линия *3* получена из дисперсионного уравнения (23) и соответствует критической температуре $T_{кр}^{(2)}$.

ти температур $T_{кр}^{(2)} \le T \le T_{кр}^{(1)}$. Как оказалось, однородное распределение заряда неустойчиво, а периодическая компонента распределения электронов энергетически более выгодна при несколько более высоких температурах $T \ge T_{кр}^{(3)} > T_{кр}^{(2)}$, чем это следует из дисперсионного уравнения. Хотя при $T < T_{кр}^{(2)}$ собственные колебания существуют в системе электронов, они, тем не менее, в области температур $T_{кр}^{(3)} \le T \le T_{кр}^{(2)}$ не приводят к энергетически выгодным периодическим состояниям электронов и, следовательно, не изменяют однородного начального распределения, т.е. область существования периодической компоненты в распределении электронов сужается и определяется неравенством $T_{кр}^{(3)} \le T \le T_{кр}^{(1)}$. Верхняя граница по температуре $T_{кр}^{(1)}$, определяемая из (17), совпадает с критической температурой, получаемой из дисперсионного уравнения (23), причем периодическое состояние электронов в этом случае остается энергетически выгодным.

На рис. 4 представлена фазовая диаграмма, определяющая область существования периодической компоненты с кубической симметрией на фоне однородного распределения электронов. Очевидно, периодическое распределение плотности электронов автоматически приводит к периодическому распределению электрического потенциала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Томпсон Дж.* Электроны в жидком аммиаке. М.: Мир, 1979. С. 324.
2. *Дмитренко И.М., Щеткин И.С.* // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т. 18. № 8. С. 497.
3. *Huster E.* // Ann. Phys. (Leipzig). 1938. V. 33. № 2. P. 477.
4. *Freed S., Sugarman N.* // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 2. P. 354.
5. *Мотт Н.Ф.* Переходы металл–изолятор. М.: Наука, 1979. С. 342.
6. *Nasby R.D., Thompson J.C.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. №.1. P.109.
7. *Cohen M., Thompson J.C.* // Adv. Phys. 1968. V. 17. № 4. P. 857.
8. *Мухоморов В.К.* // Оптика и спектроскопия. 1994. Т. 77. № 1. С. 21.
9. *Мазуренко Ю.Т., Мухоморов В.К.* // Там же. 1976. Т. 41. № 1. С. 51.
10. *Мухоморов В.К.* // Там же. 1995. Т. 79. № 2. С. 188.
11. *Mukhomorov V.K.* // Phys. Stat. Sol. (b). 2002. V. 231. № 2. P. 462.
12. *Mukhomorov V.K.* // Ibid. 2000. V. 219. № 1. P. 71.
13. *Мухоморов В.К.* // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 5. С. 642.
14. *Мухоморов В.К.* // Оптика и спектроскопия. 1993. Т. 74. № 6. С. 1083.
15. *Mukhomorov V.K.* // J. Phys. Cond. Matter. 2001. V. 13. № 7. P. 3633.
16. *Харт Э., Анбар М.А.* Гидратированный электрон. М.: Атомиздат, 1973. С. 346.
17. *Мухоморов В.К.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 9. С. 2435.
18. *Боголюбов Н.Н.* // Укр. мат. журн. 1950. Т. 2. № 1. С. 3.
19. *Боголюбов Н.Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. Избранные труды по статистической физике. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 342.
20. *Власов А.А.* Теория многих частиц. М.; Л., 1950. С. 348.
21. *Назаров Н.* Нелинейные интегральные уравнения типа Гаммерштейна. Тр. СГУ. Сер. V-a. Математика. Вып. 33. Ташкент: Узгосиздат, 1941. С. 79.
22. *Тябликов С.В.* // ЖЭТФ. 1947. Т. 17. № 2. С. 386.
23. *Зряков Н.Н., Мозольков А.Е.* // Вестн. МГУ. Физика и астрономия. 1970. № 2. С. 116.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 906–911

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.213

КРИТЕРИЙ СТЕКЛОВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ В МОДЕЛИ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ

© 2004 г. Д. С. Сандитов, Ш. Б. Цыдыпов, А. Б. Баинова

Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

E-mail: <sanditov@bsu.ru>

Поступила в редакцию 23.04.2003 г.

Развито представление о существовании в жидкостях и стеклах динамических структурных микронеоднородностей – сравнительно небольшого числа возбужденных кинетических единиц, которые определяются как атомы (группы атомов), смещенные на критическое расстояние, соответствующее максимуму силы межатомного притяжения. Установлено, что образование и исчезновение возбужденных атомов реализуются как в результате тепловых флуктуаций, так и под действием внешних воздействий. Показано, что такой мелкомасштабный низкоэнергетический процесс смещения кинетической единицы, связанный с предельной деформацией межатомной связи, играет доминирующую роль в процессе размягчения стекла и обратном ему процессе – стекловании жидкости. В рамках модели возбужденных атомов установлена взаимосвязь между условием стеклования и критерием плавления Линдемана.

Природе стеклования жидкостей посвящены многочисленные теоретические и экспериментальные работы [1–15]. Тем не менее данная проблема далека от решения. Широкое распространение получило условие стеклования, основанное на теории флуктуационного свободного объема. Однако остается не совсем ясным физический смысл самого флуктуационного свободного объема, который вблизи температуры стеклования T_g составляет 2–3% от общего объема системы. Он на порядок меньше классического ван-дер-ваальсова свободного объема, определенного по плотности упаковки атомов в стеклах (20–30%) [3]. При рассмотрении стеклования иногда привлекаются теории плавления и кристаллизации [5–8]. Вместе с тем до сих пор не установлено какой-либо количественной связи между критериями стеклования и плавления.

В данной работе в рамках модели, основанной на доминирующей роли критических смещений возбужденных атомов в динамике молекул, рассматривается взаимосвязь между условием стеклования и критерием плавления Линдемана, а также обсуждается физический смысл флуктуационного свободного объема.

МОДЕЛЬ

Вероятность рождения возбужденного атома носит энтропийный характер

$$W = \exp\left(-\frac{S_h}{k}\right) = \exp\left(-\frac{S_h T}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{H_h}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_h + v_h P}{kT}\right), \quad (1)$$

где S_h и $H_h = (\varepsilon_h + v_h P)$ – энтропия и энтальпия активации процесса возбуждения атома, ε_h и v_h – энергия активации и активационный объем данного процесса соответственно.

Остановимся на микроскопической трактовке параметров соотношения (1). К настоящему времени предложен ряд подходов к описанию теплового молекулярного движения в сильновязких жидкостях и стеклах [1–23], причем многие из них учитывают в той или иной степени критические смещения частиц при их локальных перегруппировках (кластерные модели [9–12, 16], теория спаренных мод [18], модель связывания [19], концепция физических узлов [20], двухуровневые модели [21–23] и др.).

Будем исходить из предположения о существовании в аморфной конденсированной среде небольшого числа возбужденных кинетических единиц $N_h(P, T)$, которые определим как атомы (группы атомов), смещенные или способные сместиться на критическое расстояние Δr_m, соответствующее максимуму силы межатомного притяжения. Для качественной иллюстрации на рис. 1 приводится одномерная модель. При предельном отклонении атома нарушается линейная зависимость межатомных сил от смещения и наблюдается явление ангармонизма. Образование и исчезновение возбужденных кинетических единиц про-

исходят как в результате тепловых флуктуаций, так и под действием внешних воздействий.

Для перехода атома в возбужденное состояние требуется активационный объем v_h, который определяется изменением степени локального беспорядка структуры (локальной флуктуацией энтропии). Можно показать, что вероятность критического смещения атома выражается соотношением, аналогичным уравнению для вероятности свободного пробега молекулы газа

$$W = \exp(-\Delta r_m/\overline{\Delta r}) = \exp(-v_h/\bar{v}_f), \qquad (2)$$

где $\overline{\Delta r}$ – среднее смещение атома (аналог средней длины свободного пробега молекулы газа), для которого можно записать уравнение Клаузиуса в трактовке, применимой к жидкостям и стеклам:

$$\overline{\Delta r} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \cong \frac{1}{\pi d^2 n},$$

где πd^2 – площадь сечения, приходящаяся на атом; n – концентрация атомов, смещенных из временного равновесного положения (из "центра ячейки"), она равна обратной величине среднего активационного объема:

$$\bar{v}_f = \pi d^2 \overline{\Delta r} = 1/n.$$

Активационный объем v_h, необходимый для критического смещения атома, определяется выражением

$$v_h = \pi d^2 \Delta r_m. \qquad (3)$$

Уравнение состояния представляет собой условие баланса, в соответствии с которым, внешнее давление P совместно с внутренним молекулярным давлением P_i, обусловленным силами межатомного притяжения, уравновешивают тепловое давление $P_t = nkT$, действующее на поверхность системы изнутри: $P + P_i = nkT$. Внутреннее давление определяется потенциальным полем, созданным ближайшим окружением частицы и быстро убывает с величиной ее смещения. Поскольку сила межатомного притяжения действует на малых расстояниях, в первом приближении P_i считаем постоянным и равным его максимуму $P_i \cong P_m \cong \text{const}$, соответствующему критическому смещению.

Для концентрации смещенных атомов можно записать следующее соотношение:

$$n \cong (P + P_m)/kT = 1/\bar{v}_f,$$

с учетом которого выражение (2) совпадает с термодинамическим уравнением (1)

$$W = \exp\left(-\frac{v_h(P_m + P)}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_h + v_h P}{kT}\right), \qquad (4)$$

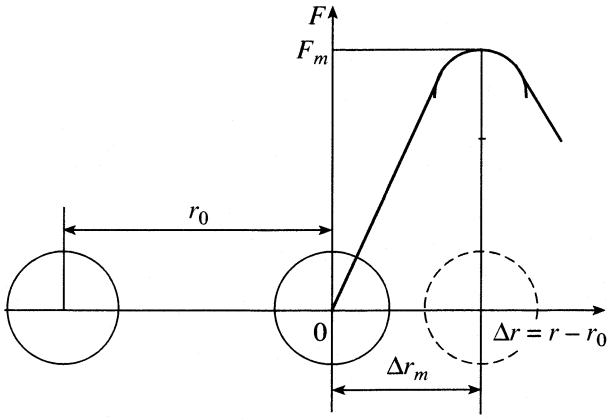


Рис. 1. Схема образования возбужденного атома.

где ε_h равна работе критического смещения атома:

$$\varepsilon_h = v_h P_m. \qquad (5)$$

Таким образом, микроскопическая интерпретация параметров уравнения (1) сводится к соотношениям (3) и (5). Уравнения (2) и (4) можно вывести более строго известными методами статфизики, рассматривая локальную флуктуацию энтропии [24, 25].

Образование возбужденной кинетической единицы в стеклообразных системах представляет собой мелкомасштабный низкоэнергетический процесс. В частности, у щелочносиликатных стекол значения параметров модели, полученные из данных о вязкости и упругих постоянных, составляют v_h = 5–10 Å^3 и ε_h = 13–15 кДж/моль, а у аморфных линейных полимеров – v_h = 50–70 Å^3 и ε_h = = 10–12 кДж/моль [3, 11]. Их анализ приводит к представлению о том, что в качестве возбужденной кинетической единицы в линейных аморфных полимерах выступает небольшой участок макромолекулы (группа атомов в звене) (рис. 2а), а в щелочносиликатных стеклах – мостиковый атом кислорода (рис. 2б–2г). При переключении мостиковой связи Si–O–Si атом кислорода смещается практически в центр слегка деформированного куба, поэтому приближенно можно считать [1], что критическое смещение возбужденного атома в силикатных стеклах составляет около $\Delta r_m \approx (0.6–0.7) r_0$. Известно, что переключение мостиковых связей кремний–кислород–кремний служит элементарным механизмом вязкого течения силикатных стекол [1].

Если в формуле (3) за среднее межатомное расстояние в силикатных стеклах принять длину связи кремний–кислород $r_0 \approx d \approx 1.62$ Å и $\Delta r_m \approx 0.65 r_0$, то получим оценку $v_h = \pi d^2 \Delta r_m \approx 8$ Å^3, которая по порядку величины находится в согласии с результатами более строгого расчета v_h, в частности, по данным о вязкости вблизи T_g. Суммарный актива-

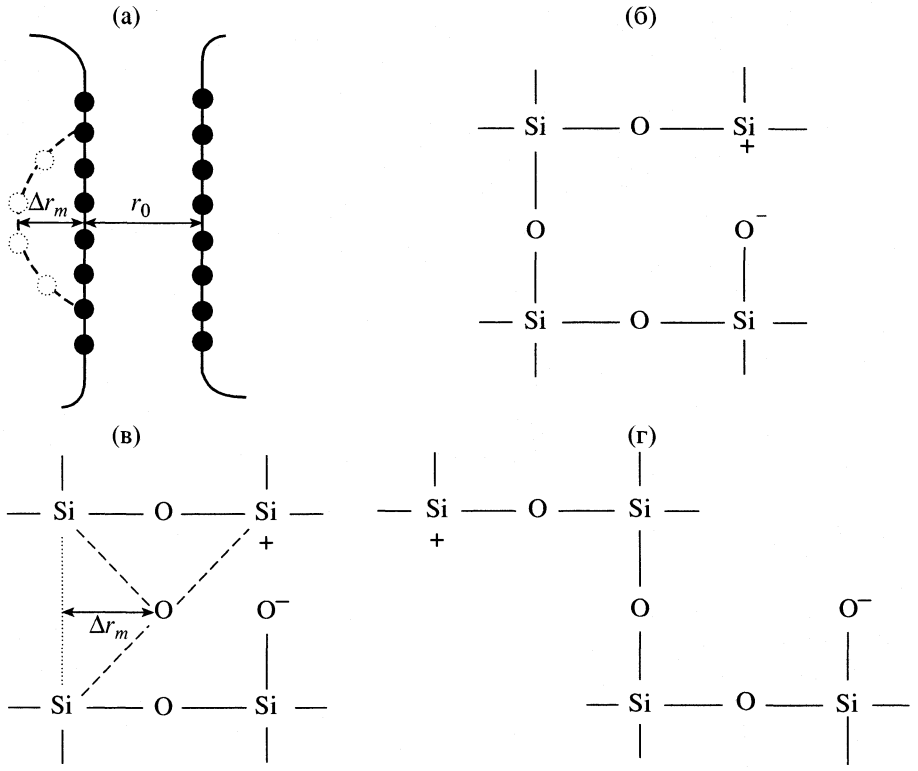


Рис. 2. Схема образования возбужденного атома в линейном аморфном полимере (а) и в силикатном стекле (б–г) [1, 11].

ционный объем, равный $V_f = v_h/N_h$, назовем флуктуационным объемом системы. Его объемная доля $f = V_f/V$ фактически определяется концентрацией возбужденных атомов $N_h/N = W$

$$f = \left(\frac{v_h}{v}\right)\left(\frac{N_h}{N}\right),$$
$$f = \left(\frac{v_h}{v}\right)\exp\left(-\frac{\varepsilon_h + v_h P}{kT}\right), \qquad (6)$$

ибо объем, приходящийся на кинетическую единицу $v = V/N$, должен быть близок к величине v_h.

Флуктуационный объем, определенный как суммарный активационный объем, обладает рядом особенностей. В частности, изменение флуктуационного объема стекол и их расплавов с изменением температуры может происходить в принципе при постоянном объеме системы, поскольку для критических локальных смещений атомов не требуется изменения объема. При нагревании в условиях сохранения постоянства объема системы возрастает число возбужденных атомов N_h.

Рассмотрим процесс стеклования. В жидкостях всегда имеется необходимое количество возбужденных атомов, с помощью которых реализуются вязкое течение и диффузионные процессы. При охлаждении флуктуационный объем уменьшается и при некоторой температуре $T = T_g$ его объемная доля достигает минимального значения $f = f_g$

$$f_g = (V_f/V)_{T=T_g} \cong \text{const} \approx 0.02\text{–}0.03, \qquad (7)$$

ниже которого прекращаются процессы образования и исчезновения возбужденных атомов. Это равенство и есть условие стеклования жидкости (и условие размягчения стекла).

Оценку доли флуктуационного объема при температуре стеклования (7) можно получить, по крайней мере, двумя независимыми способами: 1) по данным о вязкости $\eta(T)$ вблизи T_g; 2) по скачку коэффициента объемного теплового расширения $\Delta\beta$ выше и ниже T_g. Нетрудно показать, что вязкость является практически однозначной функцией концентрации возбужденных атомов (доли флуктуационного объема). Критерий стеклования (7) соответствует постоянству вязкости при температуре стеклования: $\eta(T_g) \cong \text{const} \approx 10^{13}$ П [1–4], а также он вытекает из правила Симхи–Бойера $\Delta\beta T_g \cong \text{const} \approx 0.1$ [3], ибо можно установить, что произведение $\Delta\beta T_g$ является функцией только доли флуктуационного объема f_g [3, 4, 26]: $\Delta\beta T_g = f_g \ln(1/f_g) = \Delta S/k$, где ΔS – изменение конфи-

гурационной энтропии вблизи температуры стеклования, k – постоянная Больцмана.

В качестве примера приложения данной модели рассмотрим связь условия стеклования с критерием плавления Линдемана.

УСЛОВИЕ СТЕКЛОВАНИЯ И КРИТЕРИЙ ПЛАВЛЕНИЯ

Известно, что по эмпирическому правилу Линдемана при температуре плавления кристалла квадрат среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов достигает некоторой критической величины $(\overline{\Delta x_m^2})$, причем ее отношение к квадрату характерного межатомного расстояния x_0^2 есть универсальная постоянная для различных кристаллов [27]

$$\overline{(\Delta x_m^2/x_0^2)} \cong \text{const} \approx 0.01\text{–}0.02. \qquad (8)$$

По аналогии с этим правилом можно ожидать существование подобного критерия и в случае размягчения стеклообразного твердого тела и обратного ему процесса – стеклования жидкостей. Убедимся, что условие стеклования по модели возбужденных атомов (7) тесно связано с критерием плавления Линдемана.

Из уравнения состояния (6) и термодинамического определения изотермического модуля объемного сжатия $K = -V(\partial P/\partial V)_T$ с учетом соотношения теории упругости $E = 3(1 - 2\mu)K$ можно установить связь доли флуктуационного объема при температуре стеклования с отношением kT_g/E [3]

$$f_g = \frac{3(1-2\mu)}{v_h}\left(\frac{kT_g}{E}\right), \qquad (9)$$

где E – модуль упругости при одноосной деформации, μ– коэффициент Пуассона.

При нагревании стекла в области размягчения размораживается процесс образования возбужденных атомов. Энергия теплового движения атома при температуре размягчения $T = T_g$ в приближении модели гармонического осциллятора $(1/2)kT_g$ становится равной или больше средней потенциальной энергии предельной упругой деформации межатомной связи $(1/2)a\overline{\Delta x_m^2}$, откуда средний квадрат критического смещения частицы равен отношению kT_g к силовой постоянной $\overline{\Delta x_m^2} = kT_g/a$. Если принять во внимание возможность выражения a через модуль упругости $E = a/x_0$, то из последнего равенства видно, что отношение kT_g/E является функцией предельного среднеквадратичного смещения атома

$$kT_g/E = x_0(\overline{\Delta x_m^2}). \qquad (10)$$

Подставив (kT_g/E) из равенства (10) в уравнение (9) и проведя небольшое преобразование, как и следовало ожидать, приходим к выводу о том, что между условием стеклования (7) и критерием плавления (8) существует вполне определенная количественная связь

$$f_g = \left[\frac{3(1-2\mu)x_0^3}{v_h}\right]\left(\frac{\overline{\Delta x_m^2}}{x_0^2}\right). \qquad (11)$$

Полагая здесь в первом приближении $(v_h/x_0^3) \approx$ $\approx \text{const} \approx 0.7$ [4] и $\mu \approx \text{const} \approx 0.3$, получаем приближенную формулу

$$f_g \approx 1.7(\overline{\Delta x_m^2}/x_0^2), \qquad (12)$$

которая с учетом критерия Линдемана (8) дает следующую оценку доли флуктуационного объема при температуре стеклования:

$$f_g \approx 1.7(\overline{\Delta x_m^2}/x_0^2) \approx 0.02\text{–}0.03.$$

Полученная оценка находится в удовлетворительном согласии с результатами расчета другими методами [3, 4, 11]. Эти данные согласуются с расчетом амплитуды среднеквадратичных тепловых смещений атомов стеклообразных систем с учетом избыточной (по сравнению с кристаллами) плотности низкоэнергетических колебательных возбуждений, которая в ~1.5 раза больше, чем при той же температуре в кристаллической фазе [4, 6].

В равенстве (12) левая часть f_g относится к отдельным возбужденным атомам и связана с гетерофазными флуктуациями плотности, а правая часть является результатом обычных гомофазных флуктуаций плотности и относится как бы ко всем атомам образца. Однако следует отметить, что с точки зрения термодинамики, имеющей дело со средними значениями различных величин за очень большие промежутки времени, различие между этими двумя флуктуациями плотности не имеет принципиального значения [28]. Поэтому величину $\overline{\Delta x_m^2}$ с равным успехом можно рассматривать как результат гомофазных, так и гетерофазных флуктуаций.

Таким образом, модель возбужденных кинетических единиц при определенном приближении позволяет установить связь между условием стеклования и критерием плавления Линдемана.

МОДЕЛЬ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ И ФЛУКТУАЦИОННЫЙ СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ

Если критическое отклонение межатомного расстояния от среднего значения (рис. 1) рассматривать как процесс образования флуктуационной дырки в жидкости, то легко видеть, что модель возбужденных атомов совпадает с дырочной моделью Френкеля [28].

Из совпадения механизма образования флуктуационной дырки с механизмом формирования возбужденного атома следует, что изменение флуктуационного свободного объема с изменением температуры может происходить в принципе при постоянном объеме системы (см. выше). Если это так, то часто отмечаемое противоречие между зависимостью вязкости от температуры при постоянном объеме и выводом теории свободного объема о постоянстве вязкости $\eta = \text{const}$ при $V = \text{const}$, является кажущимся противоречием. Оно возникает вследствие ошибочной трактовки доли флуктуационного свободного объема $f(T)$ в уравнении вязкости как доли геометрического ван-дер-ваальсова свободного объема, который действительно не меняется с температурой при $V = \text{const}$. Следовательно, уменьшение вязкости жидкостей и стекол при нагревании в условиях постоянства объема не противоречит теории флуктуационного свободного объема, если принять новый механизм образования флуктуационной дырки.

Таким образом, модель возбужденных атомов приводит к определенному уточнению в интерпретации дырочной модели (теории флуктуационного свободного объема) жидкостей и стекол. Однако возникает вопрос, можно ли назвать предельную межатомную деформацию (или, иначе, критическое смещение атома) образованием дырки? Рассматриваемая здесь предельная деформация связи между атомами носит сугубо динамический и энергетический характер (рис. 1) и, по-видимому, не имеет ничего общего со статическими структурными дырками – микропустотами по Ван-дер-Ваальсу, входящими в состав атомных комплексов в топологии структуры. На наш взгляд, в такой ситуации в дальнейшем было бы целесообразно исключить термины "дырка" и "свободный объем" и перейти на язык модели возбужденных атомов. Такой подход позволил бы избежать путаницы и кажущихся противоречий, встречающихся при определении понятия "свободный объем" [2, 11].

В заключение отметим, что модель возбужденных атомов во многом аналогична известной модели двухуровневых систем [21–23]. Согласно этой модели, в стеклах и их расплавах имеются сильно ангармонические осцилляторы – атомы или группы атомов, потенциальная энергия которых не может быть представлена только гармоническими членами даже при малых смещениях от равновесных положений. Они находятся в двух энергетических положениях, разделенных небольшим потенциальным барьером. Кроме того, группы возбужденных кинетических единиц можно рассматривать как динамические структурные микронеоднородности, поэтому модель возбужденных атомов близка к кластерным моделям, предполагающих микронеоднородное строение жидкостей и стекол (см. [2–4, 9–11]).

Выражаем благодарность В.П. Скрипову и С.В. Немилову за ценные замечания при обсуждении данной работы.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 02-01-00007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nemilov S.V.* Thermodynamic and Kinetic Aspect of the Vitreous State. Boca Raton; Ann Arbor; L.; Tokyo: CRC Press. Inc.,1995. 213 p.
2. *Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. 192 с.
3. *Сандитов Д.С., Бартенев Г.М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 259 с.
4. *Аграфонов Ю.В., Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б.* Физика классических неупорядоченных систем. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 2001. 234 с.
5. *Скрипов В.П., Файзуллин М.З.* // Докл. АН. 2001. Т. 378. № 5. С. 620.
6. *Malinovsky V.K., Novikov V.N.* // J. Phys. Cond. Matt. 1992. V. 4. № 2. P. L139.
7. *Гетце В.* Фазовые переходы жидкость–стекло. М.: Наука, 1992. 192 с.
8. *Dash J.G.* Rev. of Modern Phys. 1999. V. 71. № 75. P. 1737.
9. *Исакович М.А., Чабан И.А.* // ЖЭТФ. 1996. Т. 50. № 5. С. 1343.
10. *Маломуж Н.П., Шапиро М.М.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 468.
11. *Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш.* // Высокомолекуляр. соединения. 1999. Т. 41А. № 6. С. 977.
12. *Козлов Г.В., Сандитов Д.С.* Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994. 279 с.
13. *Петросян В.П.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 942.
14. *Бойко В.М., Ершов Ю.А.* // Там же. 1998. Т. 72. № 6. С. 1016.
15. *Сандитов Д.С.* // Там же. 1976. Т. 50. № 7. С. 341.
16. *Сандитов Д.С.* // Там же. 1976. Т. 54. № 2. С. 1653.
17. *Сандитов Д.С.* // Докл. АН. 2003. Т. 390. № 2. С. 123.
18. *Schweizer K* // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 9. P. 5802.

19. *Ngai K.L., Plazek D.J., Rendell R.W.* // Rheol. Acta. 1997. V. 36. № 3. P. 307.
20. *Иржак В.И.* // Высокомолекуляр. соединения. 2000. Т. 42Б. № 9. С. 1616.
21. *Anderson P.W., Halperin B.I., Varma C.M.* // Phil. Mag. 1972. V. 25. № 1. P. 1.
22. *Phillips W.A.* // J. Low Temp. Phys. 1972. V. 7. № 2–3. P. 351.
23. *Санин В.Н., Постников С.В.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2000. Т. 2. № 2–3. С. 249.
24. *Cohen M.H., Turnbull D.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1164.
25. *Соловьев А.Н.* // Теплофизические свойства жидкостей и газов при высоких температурах и плазмы. Т. 2. М.: ГЭИ, 1969. С. 119.
26. *Matsuoka S., Hoisio C.J., Bair H.E.* // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. № 10. P. 4058.
27. *Lindemann F.A.* // Z. Phys. 1910. B. 11. S. 609.
28. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 424 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 912–916

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.23/24:541.135.4661.18

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ И ЭЛЕКТРОСОРБЦИИ ИЗОМЕРОВ АМИНО- И ОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕРОДНЫМ АДСОРБЕНТОМ

© 2004 г. Н. П. Моргун, В. В. Хабалов

Дальневосточный государственный университет, Институт химии и прикладной экологии, Владивосток

E-mail: morgun@chem.dvgu.ru

Поступила в редакцию 07.04.2003 г.

Изучены особенности адсорбции и электросорбции изомеров амино- и оксибензойных кислот на неполяризованном и электрохимически поляризованном промышленном мезопористом адсорбенте "Сибунит" П-709. Аномально высокая адсорбция и электросорбция *мета*-изомеров кислот объяснена преимущественно реберной ориентацией их молекул на поверхности мезопористого углеродного адсорбента при средних и больших равновесных концентрациях, связанной с проявлением эффекта поля и мезомерным эффектом в молекуле. Установлено, что оксибензойные кислоты электрохимически окисляются при анодных потенциалах, изомеры аминобензойной кислоты подвергаются электрохимическим превращениям с образованием продуктов более сложного состава при высоких анодных и катодных потенциалах.

В работах [1–4] исследована электросорбция органических соединений разных классов. Например, в [3] рассмотрены особенности механизма электросорбции двух представителей органических кислот разных классов (гептановой и бензойной) с близкими физико-химическими свойствами. Показано, что меньший эффект электродесорбции гептановой кислоты с поляризованной углеродной поверхности при высоких концентрациях определяется преимущественно вертикальной ориентацией молекул и заметным межмолекулярным взаимодействием их в адсорбционном слое. Величина и знак потенциала электрохимической поляризации углеродного мезопористого адсорбента существенно влияют на адсорбцию аминокислот и низкомолекулярного белка – пепсина [4]. В настоящей работе представлены результаты исследований адсорбции и электросорбции для изомерных амино- и оксибензойных кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физико-химические свойства изомеров амино- и оксибензойных кислот [5] представлены в таблице. В качестве основного углеродного адсорбента использовали преимущественно мезопористый адсорбент "Сибунит" П-709 с удельной поверхностью $s_{уд}$ = 260 м^2/г и средним радиусом пор $r_{ср} \approx$ 15 нм, в отдельных экспериментах – модельный мезопористый адсорбент А-4 ($s_{уд}$ = 60 м^2/г, $r_{ср} \approx$ ≈ 20 нм) или микропористый адсорбент А-6 ($s_{уд}$ = = 600 м^2/г, $r_{ср} \approx$ 1.3 нм). Методика эксперимента по адсорбции и электросорбции описана в [2].

Поскольку амино- и оксибензойные кислоты теоретически способны к электрохимическому окислению на графитовом электроде, предварительно методом циклической вольтамперометрии на полярографе LP-9 при линейной скорости развертки потенциала 5 мВ/с была изучена их электрохимическая устойчивость в диапазоне потенциалов от +1.0 до –1.0 В (относительно нас. к. э.). Исходные и равновесные концентрации растворов адсорбатов определяли на УФ-спектрофотометре "Hitachi-220A".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции бензойной кислоты и некоторых ее производных. Все изотермы относятся к L-типу. Начальные участки изотермы всех представленных кислот аналогичны. Значения абсолютных энергий Гиббса адсорбции, рассчитанные из начальных участков [6] составляют 24–27 кДж/моль. Как видно из рис. 1, с возрастанием равновесных концентраций наблю-

Физико-химические свойства адсорбатов – производных бензойной кислоты

№	Адсорбат	$c_s \times 10^3$, моль/л	μ, D	pK_1	pK_2
1	*п*-амино	24.8	3.51	2.41	4.85
2	*о*-амино	25.5	1.51	2.11	4.95
3	*м*-амино	43.0	2.70	3.12	4.74
4	о-окси	13.0	2.63	3.00	13.82
5	*м*-окси	66.6	2.37	4.08	–

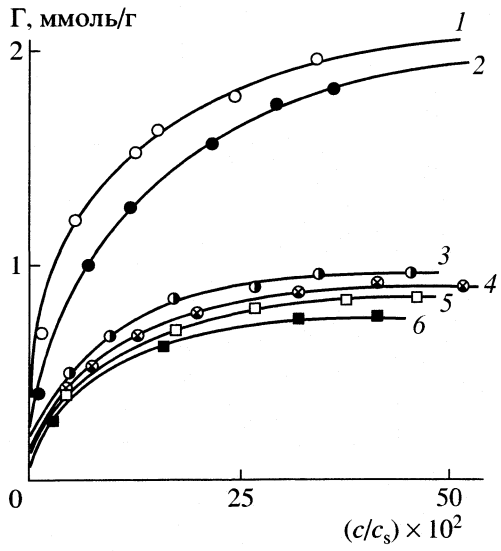


Рис. 1. Изотермы адсорбции бензойных кислот на П-709: *1* – *м*-аминобензойная, *2* – *м*-оксибензойная, *3* – бензойная, *4* – *о*-аминобензойная, *5* – *п*-аминобензойная, *6* – *о*-оксибензойная. Кислотность раствора соответствует pH изоэлектрической точки.

дается аномально высокое адсорбционное сродство к поверхности для *мета*-изомеров амино- и оксибензойных кислот. Ранее [7] при изучении адсорбции 22 производных бензойной кислоты из водных растворов на поверхности термической сажи авторы констатировали высокую адсорбируемость только для *мета*-изомеров амино- и оксибензойных кислот. Эффект большей поверхностной активности отмечен в [8] и для *мета*-изомеров производных пиридина при сравнительном изучении адсорбции их на поверхности силикагеля из органических сред. Однако и здесь конкретный механизм не был предложен.

Поскольку указанные производные бензойной кислоты относятся к бифункциональным соединениям с заместителями, способными к протонизации и ионизации, зависимость адсорбции от кислотности среды имеет экстремальный характер с максимумом в области изоэлектрической точки [9]. Изоэлектрические точки для амино- и оксибензойных кислот находятся в интервале pH от 3.5 до 4.5. Таким образом, у данных производных бензойной кислоты кислотная функция превалирует. Для всех изомеров величина адсорбции практически симметрична относительно значений pH изоэлектрической точки, причем для *мета*-изомера при малых значениях c_p величины адсорбции близки к полученным для *орто*- и *пара*-изомеров. С увеличением равновесной концентрации величина адсорбции возрастает и особенно резко при pH изоэлектрической точки, т.е. в условиях преобладания молекулярной формы [9], а для *мета*-изомера это возрастание еще больше (рис. 1).

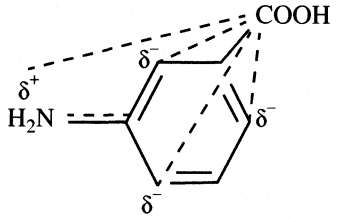


Рис. 2. Взаимодействия в *м*-аминобензойной кислоте, обусловленные эффектом поля и мезомерным эффектом.

В случае адсорбции ароматических соединений из водных растворов на непористых углеродных адсорбентах принято считать, что молекулы адсорбатов ориентируются преимущественно плоскостью бензольного кольца к поверхности [10]. Проведенный расчет показывает (например, для аминобензойных кислот), что молекулярные площадки (ω, нм^2) и толщина адсорбционного слоя (τ, нм) *пара*-, *орто*- и *мета*-изомеров соответственно равны 4.79 и 0.35, 4.11 и 0.37, 1.80 и 0.84. Практически аналогичные результаты получены для оксибензойных кислот, и они находятся во вполне удовлетворительном соответствии с данными [7, 10]. По нашему мнению, наблюдаемые особенности адсорбционного поведения *мета*-изомеров амино- и оксибензойных кислот, подтверждаемые также данными [7], определяются иной ориентацией молекул на углеродной поверхности. Известно, что *мета*-изомеры бензойной кислоты обладают рядом аномальных свойств по сравнению с бензойной кислотой и другими изомерами, например, заметным отличием в растворимости, величинах pK_a, плотности вещества. Это связано с прямым электростатическим взаимодействием между заместителями, т.е. проявляется положительный эффект поля [11].

Такое взаимодействие наряду со вторичным электростатическим взаимодействием с зарядами, образующимися при поляризации π-системы (совместный эффект поля и мезомерный эффект), приводит к асимметричному распределению частичных зарядов в молекулах *мета*-изомеров амино- и оксибензойных кислот (рис. 2). Асимметричность распределения электронной плотности *мета*-изомеров способствует вертикальной (реберной) ориентации молекул с увеличением степени заполнения поверхности углеродного адсорбента.

Этот вывод подтверждают результаты сравнения величин предельной адсорбции *мета*-, *пара*- и *орто*-изомеров на адсорбентах разной пористой структуры. По уменьшению отношения величины предельной адсорбции *мета*-изомеров к величине предельной адсорбции *орто*- и *пара*-изомеров адсорбенты располагаются в ряд: А-4 (2.76); П-709 (2.37); А-6 (1.14). Следовательно, с увеличением доли микропор, определяющих объем-

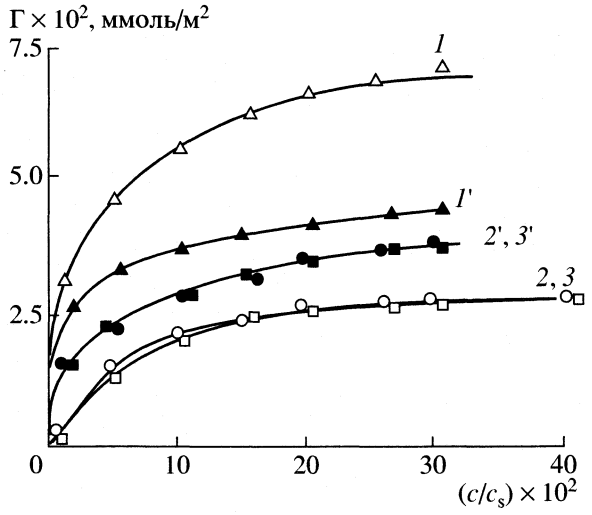


Рис. 3. Изотермы адсорбции изомеров аминобензойных кислот: *мета* (*1*, *1'*), *пара* (*2*, *2'*) и *орто* (*3*, *3'*) на адсорбентах А-4 (*1–3*) и А-6 (*1'–3'*).

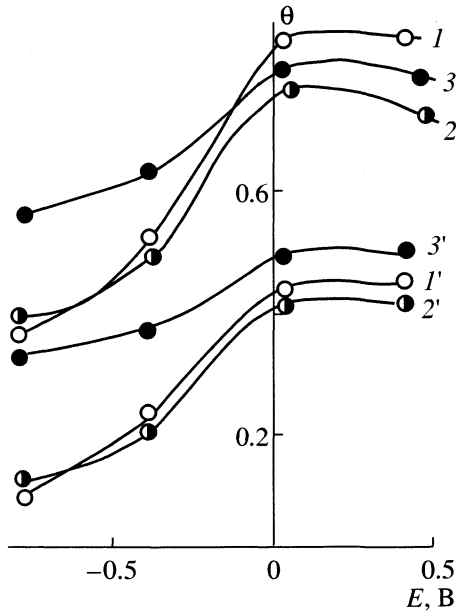


Рис. 4. Зависимости сорбции изомеров аминобензойных кислот: *мета-* (*1*, *1'*), *пара-* (*2*, *2'*) и *орто-* (*3*, *3'*) от потенциала поляризации адсорбента П-709 при равновесных концентрациях, равных 2 (*1–3*) и 10 ммоль/л (*1'–3'*).

ный механизм заполнения пор адсорбатами, это различие заметно уменьшается. Еще более показателен этот эффект при построении абсолютных изотерм адсорбции. Для микропористого адсорбента А-6 величины адсорбции всех изомеров аминобензойных кислот примерно одинаковы и вследствие объемного механизма адсорбции незначительно превышают величины адсорбции *пара-* и *орто*-изомеров на мезопористом адсорбенте А-4 (рис. 3). Таким образом, эффект разной ориентации при адсорбции *мета-*, *пара-* и *орто*-изомеров амино- и оксибензойных кислот наиболее отчетливо проявляется на мезопористой открытой поверхности.

Предварительно перед электросорбционными измерениями методом циклической вольтамперометрии было установлено, что изомеры амино- и оксибензойных кислот окисляются на графитовом электроде в области анодных потенциалов $E \approx 0.8$–1.0 В. Причем характерно, что пики электрохимического окисления для *мета*-изомеров выражены не так явно, а значения потенциала электрохимического окисления расположены на несколько десятков милливольт сдвинуты в катодную область по сравнению с потенциалами окисления *пара-* и особенно *орто*-изомеров. Вероятно, это определяется иной ориентацией молекул *мета*-изомеров у поверхности графитового электрода и соответственно другим положением реакционного центра относительно поверхности. При катодной поляризации до $E \geq -1.0$ В отчетливо выраженных пиков восстановления карбоксильной группы не наблюдается. Зависимость адсорбции от электрохимической поляризации в диапазоне потенциалов $E = \pm 0.8$ В на адсорбенте С-III на примере изомеров аминобензойной кислоты, обладающих различной адсорбируемостью, для сравнения представлена на рис. 4.

Известно, что электросорбция слабых органических электролитов определяется не только вытеснением молекул с поверхности полярными молекулами воды, но и степенью диссоциации адсорбата, зависящей от величины pH раствора, создаваемой в результате фарадеевских процессов разложения молекул воды при электрохимической поляризации адсорбента [2, 3]. При катодной поляризации (pH раствора > 7) адсорбция кислот уменьшается в большей степени, чем при анодной поляризации (pH раствора < 7). В замещенных бензойных кислотах, как отмечалось, кислотная функция более выражена, чем основная, и в данных условиях электросорбции проявляется действие двух факторов: ионизации карбоксильной группы и электростатического отталкивания анионов кислоты от одноименно заряженной поверхности.

В силу указанных выше особенностей адсорбционного поведения, поглощение *мета*-изомеров наибольшее (рис. 4). При анодной поляризации адсорбция молекул всех изомеров также уменьшается, но в результате вытеснения молекул адсорбатов с поверхности полярными компонентами раствора, причем последовательность вытеснения изомеров аминобензойных кислот (*орто-*, *мета-*, *пара-*) совпадает с возрастанием величин их собственных дипольных моментов.

В условиях длительной (≥3 ч) электрохимической поляризации ($E > -0.8$ В и $E > +0.5$ В) наблю-

дается слабое окрашивание объемного раствора для амино- и оксибензойных кислот при анодных, и только для аминобензойных кислот при катодных потенциалах. Согласно [12], макроэлектролиз, который реализуется при электросорбции электрохимически активных органических веществ, существенно отличается от микроэлектролиза. Это отличие определяется временем процесса, концентрацией органических веществ, величиной поверхности электрода и другими факторами. Существует множество примеров, когда при препаративном электролизе протекают параллельные и последующие химические реакции с образованием продуктов более сложного состава. При этом адсорбционные процессы играют в данном случае определяющую роль.

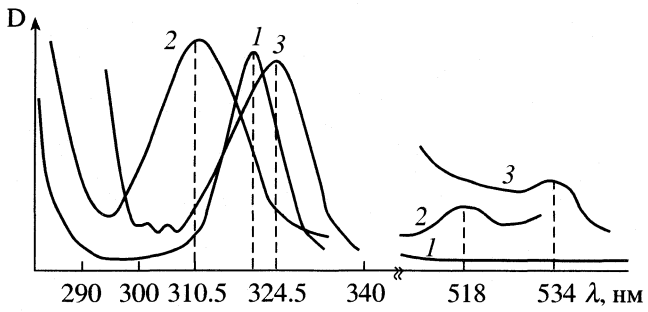


Рис. 5. Спектры поглощения равновесного раствора исходной *о*-аминобензойной кислоты (*1*), при катодной (*2*) и анодной (*3*) электрохимической поляризации на адсорбенте С-III.

Мы предположили, что для реакционно-способных аминобензойных кислот в условиях препаративного электролиза при высоких анодных и катодных потенциалах возможны следующие процессы окисления и восстановления:

$$H_2NC_6H_4COOH \xrightarrow[-OH^-]{+2e^-,\ H_2O} H_2NC_6H_4COH \xrightarrow{-(1/2)H_2O} (1/2)H_2NC_6H_4CH{=}NC_6H_4COH \quad (I)$$

(аминобензальдегид) (основание Шиффа)

$$H_2NC_6H_4COOH \xrightarrow[-4e^-,\ 4H^+]{+H_2O} ONC_6H_4COOH \xrightarrow[-H_2O]{+2H^+} (1/2)HOOCC_6H_4N{=}NC_6H_4COOH \quad (II)$$

(нитрозобензойная кислота) (дикарбоксиазобензол)

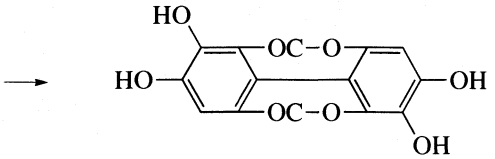
Возможность восстановления карбоксильной группы определяется повышенной электронной плотностью в результате переноса электронов от аминогруппы на карбоксильную группу. Согласно приведенным схемам, аминобензойные кислоты в процессе восстановления образуют изомеры аминобензальдегида, молекулы которого взаимодействуют между собой с образованием оснований Шиффа. Возможно, процесс восстановления в условиях макроэлектролиза на этом не заканчивается. Как следует из [13], катодная гидродимеризация основания Шиффа приводит к образованию еще более сложных по структуре конечных продуктов, например *п,п'-бис*(*п*-аминобензальамино) гидробензоина.

При электрохимическом окислении аминобензойных кислот на первой стадии предполагается образование нитрозобензойных кислот. В условиях препаративного электролиза далее с большой долей вероятности возможно образование азосоединений. Продукты и окисления, и восстановления являются окрашенными соединениями. Спектры поглощения о-аминобензойной кислоты приведены на рис. 5. Судя по малой интенсивности поглощения в видимой области, степень превращения исходных аминобензойных кислот в конечные продукты составляет не более 5%. Образование оснований Шиффа и азосоединений, кроме спектрофотометрического метода, доказано нами химическим анализом по методике [14]. В отсутствие поляризации равновесные растворы после длительного контакта с адсорбентом не окрашены, и химический анализ показал отсутствие таких продуктов.

Для оксибензойных кислот возможны только окислительные процессы. Поэтому изменение окраски равновесных растворов, циркулирующих через электросорбционную ячейку, было зафиксировано только при анодной поляризации. В литературе мы не нашли достаточной информации по продуктам окисления оксибензойных кислот. В [13] предполагается, что оксибензойные кислоты окисляются до более сложных продуктов по следующим схемам:

$$OH{-}Ar{-}COOH \longrightarrow \underset{(о\text{-гидрохинон})}{о\text{-}Ar(OH)_2}, \quad \underset{(хинон)}{O{=}Ar{=}O} \quad (III)$$

$$OH{-}Ar{-}COOH \longrightarrow \underset{\substack{(тригидроксибензойная\\ кислота)}}{Ar(OH)_3COOH} \longrightarrow$$



(IV)

(дилактон 2,3,4,2',3',6'-гексагидрокси-6,2'-дикарбоксибифенила)

Поскольку в процессе окисления образуется смесь продуктов, а в УФ-спектрах наблюдается монотонное возрастание оптической плотности в диапазоне длин волн от 600 до 220 нм, идентификация отдельных продуктов представляет определенную трудность. Но сам факт образования окрашенных соединений в условиях макроэлектролиза свидетельствует в пользу электросинтеза более сложных молекулярных структур.

Таким образом, механизм адсорбции и электросорбции изомеров амино- и оксибензойных кислот на поверхности мезопористых углеродных адсорбентов определяется строением их молекул. Для микропористых адсорбентов в результате объемного заполнения порового пространства различие в величине адсорбции и электросорбции для *мета-* и *орто-*, *пара*-производных нивелируются. Электрохимически активные органические вещества в процессах электросорбции в основном образуют соединения сложного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цветнов М.А., Хабалов В.В., Кондриков Н.Б.* // Электронный журнал "Исследовано в России". 2002. № 56. С. 616.
2. *Хабалов В.В., Глущенко В.Ю., Горчакова Н.К., Першко А.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. №2. С. 263.
3. *Моргун Н.П., Хабалов В.В.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 878.
4. *Цветнов М.А., Хабалов В.В., Кондриков Н.Б.* // Коллоидн. журн. 2001. Т. 63. № 2. С. 275.
5. Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 520 с.
6. *Fu Y., Hansen R., Bartell F.* // J. Phys. Colloid. Chem. 1948. V. 52. № 2. P. 374.
7. *Umeyama H., Nagai T., Nogami H., Oguma T.* // Chem. Pharm. Bull. 1971. V. 19. № 2. P. 412.
8. *Snyder L.R.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 2344.
9. *Цветнов М.А., Моргун Н.П., Хабалов В.В., Кондриков Н.Б.* // Химия и технология воды. 2000. Т. 22. № 3. С. 254.
10. *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. и др.* Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 224 с.
11. *Дьюар М., Догерти Р.* Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977. 696 с.
12. Электрохимия органических соединений / Под ред. Л. Эберсона. М.: Мир, 1976. 731 с.
13. Электрохимия органических соединений / Сост. А.П. Томилов, С.Г. Майрановский, М.Л. Фиошин, В.А. Смирнов. Л.: Химия, 1968. 592 с.
14. *Кларк Г.Т.* Руководство по качественному и количественному органическому анализу. Киев: Изд-во ОНТИ, 1934. 370 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 917–922

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 537.533:541.1

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ШУНГИТА ПО ДАННЫМ ЭКЗОЭМИССИИ

© 2004 г. И. В. Крылова

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

E-mail: krylova@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 07.05.2003 г.

Методами экзоэмиссии изучены электронные свойства поверхности шунгитов с разным содержанием углерода и минеральной фазы. Установлены температурные интервалы экзоэмиссии с углерода и минеральной фазы. Обсуждена природа экзоэмиссии, обусловленной присутствием адсорбционных слоев и разрушением глобул углерода с выделением газообразных продуктов. Обнаружены эффекты отрицательного заряжения поверхности шунгита с большим содержанием минеральной фазы в результате высокотемпературной обработки.

Проблемы науки и технологии производств углеродных материалов в последнее время привлекают особое внимание исследователей – физиков и физико-химиков. Это обусловлено появлением новых материалов – алмазоподобных пленок, пористых (сибунит) и непористых, содержащих наноструктуры (нанотрубы, нанолуковицы), линейно-цепочечного углерода (карбина), фуллеренов, обладающих специфическими свойствами. Все большее число работ появляется в связи с исследованиями новых природных углерод-содержащих материалов – шунгитов [1–3]. В [3] методами электронной микроскопии и дифракции медленных электронов показано, что структура углерода шунгитов имеет глобулярный характер с размером глобул ≤10 нм. В [4] исследована структурная организация и активность углерода шунгита. Установлено высокое содержание в шунгите аморфной модификации углерода. Углерод представлен полыми многослойными образованиями нанометрических размеров (глобулами) со свойствами фуллерено-подобных структур. Эти структуры метастабильны и обладают высокой активностью. В [5] обнаружена каталитическая активность шунгита (30% углерода) в реакции окисления CO. Новые пористые материалы типа "сибунит" также могут быть использованы в адсорбции и катализе [6]. Установлено, что при основных методах получения углеродных материалов в их структуре сохраняется водород. Полагают, что хранение водорода в углеродных наноструктурах является перспективным для автомобильного транспорта [7].

Исследование электронных свойств наноструктурированного углеродного материала представляет особый интерес в связи со снижением порогового значения напряженности поля (на 1–2 порядка величины) при регистрации автоэлектронной эмиссии [8, 9].

Целью настоящей работы является исследование электронных свойств поверхности шунгитов по данным экзоэмиссии – низкотемпературной эмиссии зарядов – электронов и ионов [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучена экзоэмиссия (ЭЭ) с поверхности шунгитов, содержащих углерод в количествах 98 (Ш-1), 60 (Ш-2) и 30% углерода (Ш-3), исследованных в [1, 2, 4]. В состав шунгитов входят оксиды SiO_2, Al_2O_3 и другие оксиды и микроэлементы. В образце Ш-3 их содержание доходит до ≈60% SiO_2, 3.3% Al_2O_3, 2% оксидов железа, 0.2–0.5% TiO_2, MgO и серы. В небольших количествах в его состав входят также сульфиды железа, никеля и восстановленные металлы. Удельная поверхность образцов составляла для Ш-1 от 2 до 4 $м^2/г$, для Ш-2 – 1 $м^2/г$ и для Ш-3 – от 16 до 36 $м^2/г$.

Углерод шунгитов имеет глобулярную структуру. Размер глобул образца Ш-1, по данным [1], составляет ≤10 нм с толщиной стенок ≈2 нм. Шунгит Ш-1 обладает открытой (4.7%) и закрытой (6.1%) пористостью с размером пор до 4–6 нм. Шунгитовый углерод рентгеноаморфен и не графитизируется до 2800°C. Внутри глобул, по данным [1] содержится H_2O и газообразные продукты. Слои в глобулах искажены и приближаются по свойствам к фуллеритам (имеют тригональную симметрию). В [11] обнаружено наличие в шунгитовом углероде фуллеренов C_{60} и C_{70}.

Экзоэмиссию отрицательных зарядов регистрировали в импульсном режиме газопроточным счетчиком Гейгера промышленной установки "Протока", специально реконструированной нами [12] для исследований термостимулированной

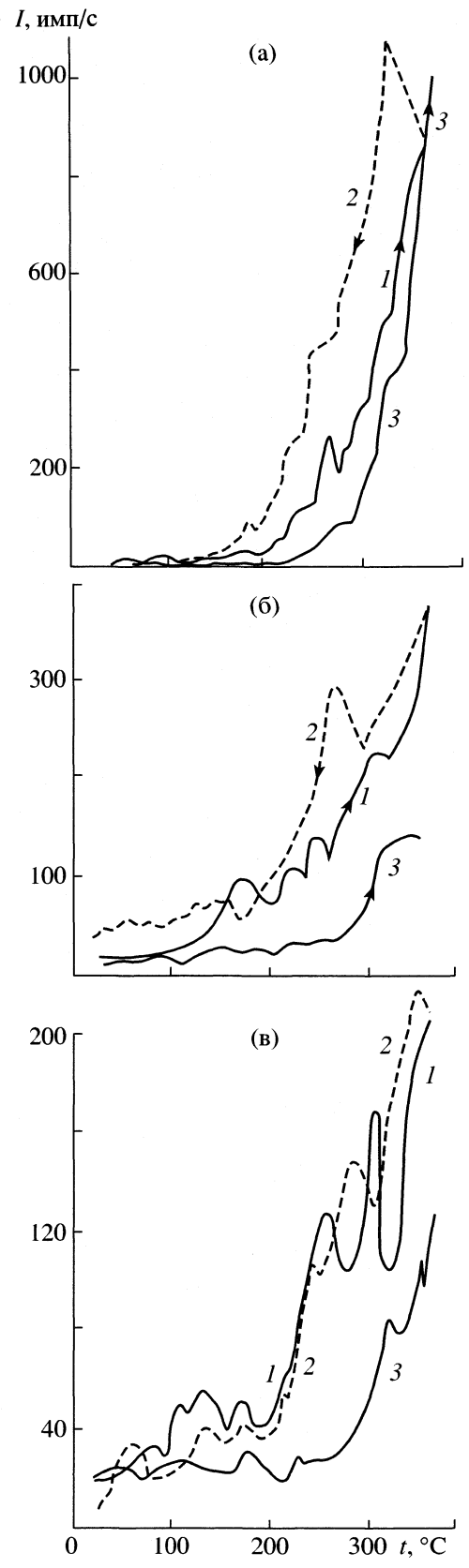


Рис. 1. ТСЭ с поверхности шунгита: а – Ш-1 (98% С), б – Ш-2 (60% С) и в – Ш-3 (30% С) исходного (*1*), ЭЭ в ходе последующего охлаждения (*2*) и повторного нагревания (*3*).

экзоэмиссии (ТСЭ). Напряженность "вытягивающего" поля составляла ≈600 В/см; ЭЭ происходит из неглубоких поверхностных слоев (≤10 нм).

При подаче положительного потенциала на детектор при комнатной температуре ~20°С регистрировали "спонтанную" эмиссию отрицательных зарядов, обусловленную присутствием на поверхности или диффузией из объема "биографических" зарядов – слабосвязанных электронов и отрицательных ионов, адсорбированных в ходе технологической обработки и хранения образцов в атмосфере воздуха (послеэмиссия, ПЭ). При последующем нагревании в линейном режиме в температурном интервале от 20 до 360°С со скоростью 7 К/мин регистрировали ТСЭ. В ходе спонтанного охлаждения измеряли ЭЭ, позволяющую обнаружить явления гистерезиса. Проводили два цикла измерений нагрев–охлаждение.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ЭЭ с исходных шунгитов

На рис. 1 приведены результаты исследования ТСЭ с образцов Ш-1, Ш-2 и Ш-3 в ходе первого нагрева, последующего охлаждения и повторного нагрева. Кривые ЭЭ при охлаждении после повторного нагрева, как правило, повторяют ход кривых эмиссии при охлаждении в ходе первого цикла испытаний, но с пониженной интенсивностью (на рис. 1 не приведены). Для всех исследованных образцов на фоне флуктуаций наблюдается монотонный рост эмиссионного тока при $t \geq 230$°С, и при охлаждении проявляются явления гистерезиса. Интенсивность ТСЭ в высокотемпературной области (230–360°С) уменьшается вместе с уменьшением содержания в шунгитах углерода (рис. 1). По данным [1] глобулы в шунгитах, содержащие H_2O и газообразные продукты, при высокотемпературной обработке разрушаются и сливаются с образованием полых частиц, подобных гигантским фуллеритам.

Анализ представленных здесь и имеющихся литературных данных позволяет сделать заключение, что эмиссия с образцов шунгитов в области температур 200–360°С происходит с углеродной фазы и обусловлена разрушением глобул с выделением воды, CO_2 и других газов в виде отрицательных ионов. Это положение подтверждается снижением интенсивности ТСЭ при повторном нагреве образцов (кривые *3* на рис. 1). Следует отметить, однако, сходство температурного хода ЭЭ кривых для Ш-1 при 360°С и фуллеритов C_{60}–C_{70}, исследованных в [13]. По данным термогравиметрии[1], происходит резкое снижение веса образца Ш-1 в интервале температур от 242 до 284°С, т.е. в области существенного нарастания

[1] Данные термогравиметрии получены О.А. Туракуловой.

эмиссионного тока. В случае образцов Ш-2 и Ш-3 имеет место лишь постепенное уменьшение веса в интервале от 200 до 400°С, что соответствует менее резкому возрастанию токов ЭЭ.

С увеличением содержания в шунгитах минеральной фазы, состоящей преимущественно из SiO_2 (содержание Al_2O_3 в образцах Ш-2 и Ш-3 не превышает 4%), возрастает интенсивность ТСЭ и проявляются максимумы в области от 100 до 200°С (рис. 1). В [14] установлено, что в случае SiO_2 максимумы ТСЭ расположены при t = 100–200°С и совпадают с максимумами скорости термодесорбции воды. Резкое увеличение скорости десорбции H_2O с SiO_2 при температурах 140, 180, 240 и 360°С установлено также в [15]. Мы полагаем, что низкотемпературная область ТСЭ (при t = 100–200°С) обусловлена эмиссией (десорбцией) воды в отрицательно заряженной форме с частиц SiO_2 шунгитовой породы.

В табл. 1 приведены рассчитанные суммы зарядов, эмитированных шунгитами в низкотемпературной и высокотемпературной областях, которые можно отнести к минеральной и углеродсодержащей фазе соответственно. С увеличением содержания минеральной фазы число эмитированных зарядов в низкотемпературной области (Σ_1) увеличивается более, чем в два раза. В высокотемпературной области, отнесенной к эмиссии с углерода, число эмитированных зарядов (Σ_2) уменьшается с уменьшением содержания углерода более чем в 10 раз. При повторном нагревании суммы эмитированных зарядов снижаются во всех случаях, однако в наибольшей степени наблюдается снижение Σ_1 для образцов с большим содержанием минеральной фазы. Отношение суммы зарядов, эмитированных с углеродсодержащей фазы к сумме зарядов, эмитированных с минеральной фазы уменьшается с уменьшением содержания углерода в соотношении $27.6 \gg 3.4 \approx 3.7$ (для Ш-1, Ш-2 и Ш-3 соответственно). Таким образом, наибольший вклад в ТСЭ шунгитов вносит углеродсодержащая фаза, в том числе за счет эмиссии отрицательных ионов при разрушении глобул. С другой стороны, интенсивность ЭЭ при $t \approx 360$°С с высокоуглеродистого Ш-1 не снижается при повторном нагреве, как и в случае исследованных нами фуллеритов [13]. Она обусловлена, по-видимому, начальной стадией термополевой (автоэлектронной) эмиссии электронов со стенок разорванных глобул нанометрических размеров.

Ввиду наличия в шунгитах как проводящей (П), так и диэлектрической (Д) фазы при отборе токов ЭЭ и наличии вытягивающего поля детектора (600 В/см) в точках контакта П–Д происходят электрические микропробои, которые фиксируются в виде резкого мгновенного всплеска ЭЭ. В табл. 2 приведено число и температуры проявления микропробоев в образцах с содержанием углерода 98% и 30% (Ш-1 и Ш-3). Видно, что число пробоев увеличивается с ростом содержания минеральной фазы. Температуры проявления микропробоев (табл. 2) и температуры максимумов (перегибов) на кривых ТСЭ (рис. 1а и 1в) совпадают. Если максимумы ТСЭ отнести к температурам структурных переходов, как это следует из многочисленных экспериментальных данных [10], становится очевидным, что микропробои сопровождают структурные переходы в шунгитах, когда увеличивается подвижность элементов структуры.

Таблица 1. Общая сумма эмитированных зарядов ΣI (имп) при первом (I) и втором (II) нагревах шунгитов с разным содержанием углерода в разных интервалах температур: в низкотемпературной (Σ_1), высокотемпературной области (Σ_2) и отношение Σ_2/Σ_1

Образец	I	II	I	II	Σ_2/Σ_1
	100–200°С		200–360°С		
Ш-1 (98%С)	300	270	8000	4200	27
Ш-2 (60%С)	850	300	2900	850	3.4
Ш-3 (30%С)	720	300	2650	950	3.7

Таблица 2. Число (n), интенсивность (I) и температуры появления микропробоев (t) в ходе регистрации ТСЭ при первом и втором нагревах

$I_1 \times 10^{-3}$	t_1, °С	$I_2 \times 10^{-3}$	t_2, °С
Ш-1, $n_1 = 2$		Ш-1, $n_2 = 3$	
17	320	19	240
25	340	24	250
		17	315
Ш-3, $n_1 = 6$		Ш-3, $n_2 = 4$	
16.3	265	24	120
17.8	310	6	130
3.8	350	21	320
		18	360

Для исследованных шунгитов характерны явления гистерезиса: интенсивность ЭЭ при охлаждении до $t \approx 180$°С существенно превышает ТСЭ. При повышенных температурах в результате разрушения глобул образуется новая эмиссионно-активная структура углерода, аналогичная фуллериту [11]. Из полученного нами графика в [13] следует, что ТСЭ фуллерита (C_{60}–C_{70}), как и шунгита Ш-1, резко и монотонно нарастает при $t > 200$°С, увеличиваясь при повторном нагреве.

Анализ данных рис. 1 показывает, что явления гистерезиса обусловлены структурными превращениями именно в углеродной фазе. При снижении содержания С в шунгите до 30% (рис. 1в) ЭЭ при охлаждении довольно точно повторяет ход

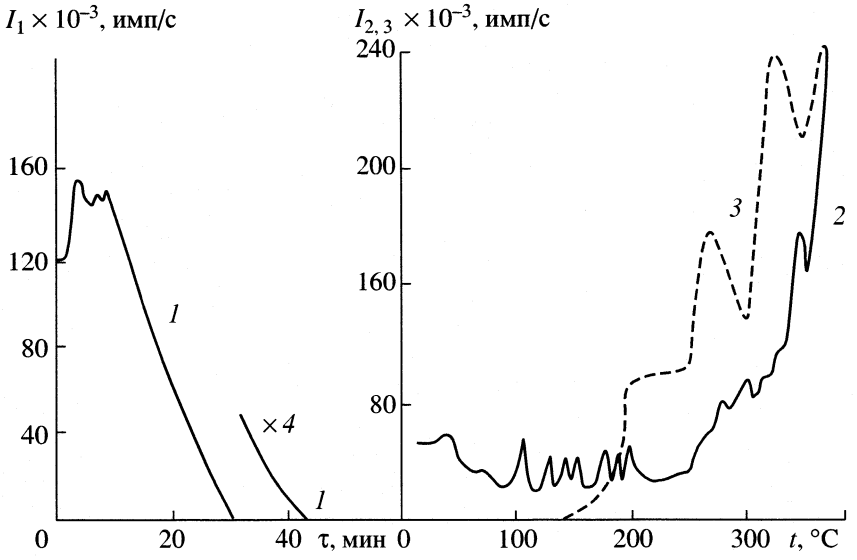


Рис. 2. Послеэмиссия (*1*), ЭЭ в ходе последующего нагревания (*2*) и охлаждения (*3*) с образца Ш-3 (30% С) , после термообработки в условиях вакуума (800°С).

эмиссии при нагревании (с некоторым сдвигом по температуре). Гистерезис при $t > 300$°С может быть обусловлен особенностями методики охлаждения.

Влияние высокотемпературной обработки на эмиссионную активность шунгита Ш-3

В соответствии с [4] при термообработке шунгитов происходит "перестройка" – модификация наноструктуры углерода. Представляет интерес исследование ЭЭ с шунгитов, подвергнутых термообработке в разных условиях.[2]

Шунгит Ш-3 прогревали как в условиях невысокого технического вакуума (10^{-1}–10^{-2} Торр) при 800°С, так и на воздухе в интервале от 450 до 500°С при "выжигании" углерода с образованием минеральной фазы. Оба образца обнаружили интересную особенность. Приложение вытягивающего поля детектора к образцу уже при $t \sim 20$°С вызывало весьма интенсивную ПЭ. Установлено, что для образцов Ш-3, подвергнутых высокотемпературной обработке, интенсивность ПЭ на три порядка величины превышает ее значение для исходного Ш-1 и других шунгитов. Интенсивность ПЭ для образца Ш-3, прокаленного как в вакууме, так и на воздухе, имеет величину одного порядка, однако время спада заряда для образца, прокаленного на воздухе, значительно выше и составляет величину $\tau > 3600$ с по сравнению с $\tau \approx$ ≈ 1800 с для образца, прогретого в вакууме.

[2] Высокотемпературная обработка шунгита Ш-3 была проведена авторами [1].

На рис. 2 и 3 приведена кинетика ПЭ и ТСЭ для образцов Ш-1, прокаленных в разных условиях. Максимум на кривой ПЭ объясняется диффузией зарядов из объема к поверхности при превышении скорости диффузии над скоростью отбора тока ЭЭ. В обоих случаях (рис. 2 и 3) наблюдаются явления гистерезиса, обусловленные образованием в условиях эксперимента устойчивых при $t > 200$°С структур с повышенной эмиссионной активностью.

Микроскопические исследования

В исходном образце Ш-3 крупнодисперсной фазы наблюдаются частицы углерода (размером ≥1 мм), на фоне которых видны белые вкрапления (SiO_2 размером 0.1 мм) и черная нить С (длиной >5 мм, $d = 0.05$ мм). В результате прокалки в условиях вакуума ($t = 800$°С) частицы С уменьшались до размеров 0.6–0.5 мм. Наблюдалась и сетчатая структура углерода. Кроме черной нити С ($l = 2$ мм, $d = 0.05$ мм) образовалась красная нить оксидов железа (Fe_2O_3, $l = 4$мм, $d = 0.03$ мм) и красная изогнутая полоса ($l = 6$ мм, $d = 0.05$ мм). На фоне частиц углерода в больших количествах видны белые вкрапления (SiO_2, размером до 0.1 мм).

В случае Ш-3, прокаленного на воздухе, в поле микроскопа наблюдается однородная масса песочного цвета, содержащая мелкие частицы С (размером 0.02–0.05 мм), отстоящие друг от друга на 0.1–0.2 мм, белые блестящие частицы SiO_2 размера до 0.7 мм и их большое количество с размером ≤0.05 мм. Присутствуют частицы оксидов железа размера ≤0.1 мм.

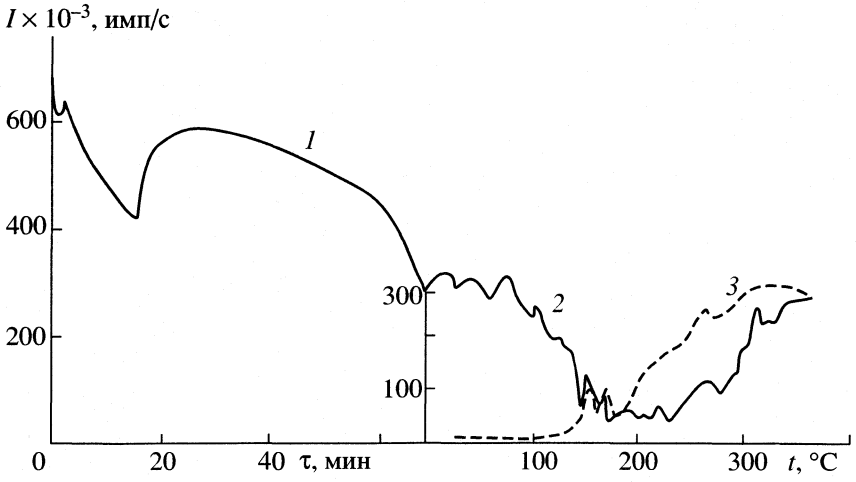


Рис. 3. Послеэмиссия (*1*), ЭЭ в ходе последующего нагревания (*2*) и охлаждения (*3*) с образца Ш-3 (30% С) после термообработки на воздухе (450–500°С).

Таким образом, при прокалке образцов Ш-3 в невысоком вакууме и, особенно, на воздухе, происходит "выжигание" углерода с образованием частиц меньшего размера в тесном контакте с SiO_2 (в виде сетчатой структуры). Образуются также нитевидные кристаллы и мелкие частицы оксидов железа. Образование однородной массы песочного цвета свидетельствует о тесном контакте частиц углерода, оксидов кремния и железа.

В последнее время появляется все большее число работ, касающихся отложения кокса в катализаторах и адсорбентах минеральной природы. Установлено [16], что при значительных количествах кокса его кластеры покрывают поверхность SiO_2, образуя мозаичную структуру. Кластеры кокса локализуются, преимущественно, в порах SiO_2 с образованием глобул, упакованных по типу тетраэдров. С другой стороны, в [17] найдено, что в результате прогрева шунгита Ш-3 в техническом вакууме 10^{-1}–10^{-2} Торр при 1200°С выделяется Si который, взаимодействуя с углеродом, образует фазу карбида. При этом оксиды алюминия, железа, марганца и др. восстанавливаются до металлов и с углеродом не реагируют. Таким образом, можно полагать, что и в исследованных нами образцах Ш-3, подвергнутых термообработке, углерод находится в тесном контакте с SiO_2, образуя сетчатую (мозаичную) структуру. Наличие контактов проводник–диэлектрик приводит к большому числу микропробоев при регистрации ТСЭ (табл. 2), а также появлению высокой эмиссионной способности.

Эффективные автоэмиттеры на основе углерода

В последние годы большое внимание уделяется созданию на основе углерода матричных автоэлектронных катодов [18]. Их стабильные эмиссионные характеристики в условиях вакуума 10^{-6} Торр обеспечиваются присутствием большого количества микровыступов размера ≈100 Å. Это могут быть пучки волокон, разделенные изолирующим слоем, или столбики высокопрочного графита на керамической основе.

В [8] излагаются результаты автоэлектронной ("холодной") эмиссии и свойства углеродных пленок, полученных методом газофазного осаждения. Показано, что для пленок, состоящих из пространственно-ориентированных углеродных нанотрубок или пластинчатых нанокристаллов графита автоэлектронная эмиссия наблюдается при напряженностях электрического поля, меньшей на один–два порядка величины, чем в случае металлических эмиттеров.

В [19] представлена модель шунгитов в виде полых многослойных глобул размером 6–10 нм, состоящих из графитоподобных слоев. Термическое окисление шунгитового углерода приводит к выявлению отдельных глобул.

В нашей работе показано, что в результате термической обработки Ш-3 на поверхности локализуется значительный отрицательный заряд и при наложении электрического поля невысокой напряженности (600 В/см) происходит "холодная" медленно затухающая эмиссия зарядов. Сильная поляризация поверхности Ш-3 в результате термической обработки, сопровождающаяся разрушением глобул, может быть результатом образования тонких стенок и микровыступов углерода нанометрических размеров, нанотрубок, имеющих, согласно [8, 9], пониженную работу выхода электронов и обусловливающих снижение порога автоэлектронной (холодной) эмиссии. Возможно и появление за счет отложений, например нитевидного углерода, в порах SiO_2 [16] образований

типа матричного автоэлектронного катода с изолированными эмиттерами, описанного в [18]. Такой высокоэффективный катод представляет пучки углеродных волокон, разделенных изолирующим слоем.

Эффективные автоэмиттеры (холодные катоды) на основе $SiO_2 \cdot C$ и $Al_2O_3 \cdot C$ разрабатывали еще в 60-х гг. прошлого столетия [20]. На W-острие из газовой фазы высаживали слой кварца, в который вводили углерод посредством термодиффузии. Вначале имеет место устойчивая автоэмиссия при низких напряженностях прикладываемого поля, после чего наблюдается пробой эмиттера. В дальнейшем происходит "самоподдерживающаяся" эмиссия уже при напряженности поля V = 600 В/см. Авторы отмечают необходимость наличия "острий", образование которых весьма вероятно в процессах термического разрушения исследованных нами шунгитов.

Таким образом, наблюдаемую нами высокую экзоэмиссионную способность шунгитов Ш-3, подвергнутых термической обработке, можно рассматривать как результат наличия сильных внутренних электрических полей в частицах $SiO_2 \cdot C$ и образования острий за счет разрушения углеродных глобул – условий, необходимых для протекания автоэлектронной (холодной) и термополевой эмиссии при малых (600 В/см) напряженностях прикладываемого электрического поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Григорьева Е.М., Рожковка М.Н.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 73. С. 600.
2. *Горленко Л.Е., Емельянова Г.И., Григорьева Е.Н. и др.* // Матер. 1-ой Междунар. конф. "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология". М.: Ратмир–Вест, 2002. С. 76.
3. *Калинин Ю.К.* // Химия твердого топлива. 2002. № 1. С. 20.
4. *Рожкова Н.Н.*// Матер. 1-ой Междунар. конф. "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология". М.: Ратмир–Вест, 2002. С. 174.
5. *Луговская И.Г., Сладкова Т.А., Крылов И.О. и др.* // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. С. 1518.
6. *Пласкин Г.В., Бакланова О.Н., Лихолобов В.А., Дуплякин В.К.* // Матер. 1-ой Междунар. конф. "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология". М.: Ратмир–Вест, 2002. С. 31.
7. *Алексеева О.К.* // Матер. 1-ой Междунар. конф. "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология". М.: Ратмир–Вест, 2002. С. 39.
8. *Образцов А.Н., Волков А.П., Боронин А.И., Кощеев С.В.* // ЖЭТФ. 2001. Т. 120. С. 970.
9. *Образцов А.Н., Павловский И.Ю., Волков А.П.* // Журн. техн. физики. 2001. Т. 71. С. 89.
10. *Крылова И.В.* // Химическая электроника. М.: Изд-во МГУ, 1993. 160 с.
11. *Buseck P.R., Tsipursky R.H.* // Sci. 1992. V. 257. P. 215.
12. *Крылова И.В., Свитов В.И., Окс Н.А.* // Заводск. лаб. 1982. № 7. С. 55.
13. *Крылова И.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 1. С. 87.
14. *Крылова И.В.* // Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1973.
15. *Darlow B.B., Ross R.A.* // Nature. 1993. V. 198. P. 988.
16. *Meb'gunov M.S., Fenelonov V.B., Leboda R., Charmas B.* // Ibid. 2001. V. 39(3). P. 357.
17. *Калинин Ю.К.* // Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: НИИ Графит, 2000.
18. *Шешин Е.П.* // Электронная техника. Сер. 4. ЭВГРП. 1988. С. 58.
19. *Ковалевский В.В.* // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 1. С. 31.
20. *Елинсон М.И., Ждан А.Г.* // Радиотехника и электроника. 1959. Т. 4. С. 135.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 923–926

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.54:547.973

ОТНОСИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО УДЕРЖИВАНИЯ ГЛИКОЗИДОВ ЦИАНИДИНА

© 2004 г. В. И. Дейнека*, А. М. Григорьев**

**Белгородский государственный университет*

***Федеральное государственное унитарное предприятие "Белгородский государственный научно-исследовательский институт технологии медицинской промышленности"*

E-mail: deyneka@belgtts.ru

Поступила в редакцию 11.04.2003 г.

Использовано несколько вариантов относительного анализа для характеристики удерживания ряда гликозидов цианидина. Показаны возможности линеаризации параметров удерживания гликозидов. Найдены инкрементные зависимости, являющиеся в общем случае функцией состава подвижных фаз. Показана возможность переноса полученных закономерностей на удерживание производных кверцетина.

Уравнение Мураками часто с успехом используется для исследования удерживания веществ как функции состава подвижной фазы [1, 2]

$$\lg k_A = a_A + b_A \lg c_{Sol}. \quad (1)$$

Однако в ряде случаев линейность такой зависимости весьма условна. Это может быть связано с тем, что в уравнении игнорируется изменение коэффициентов активности как разделяемых компонентов в обеих фазах, так и компонентов подвижной фазы. Но в этих случаях удерживание одного компонента $\lg k_B$ относительно удерживания другого $\lg k_A$ подчиняется достаточно надежной линейной зависимости. Это – один из вариантов относительного анализа (ОА), предлагаемого в данной работе на примере исследования удерживания гликозидов цианидина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографические исследования проводили на оборудовании фирмы Gilson со спектрофотометрическим детектором "Holochrome" с колонкой размером 250 × 4.0 мм Ultrasphere ODS. Ввод пробы (20 мкл) осуществляли при помощи крана-дозатора Rheodyne 7125. Для регистрации и обработки хроматограмм использовали систему "ЮНИХРОМ 97" (ООО "Новые аналитические системы"). Все хроматографические исследования проводили при расходе элюента (системы вода–ацетонитрил–муравьиная кислота) 1 мл/мин. Коэффициент емкости (k) вычисляли обычным методом [1], мертвый объем колонки определяли по нитрату натрия.

Для краткого обозначения антоцианов использовали систему аналогичную [3]: Cy – цианидин; Glu – глюкозид, Rut – рутинозид, Ara – арабинозид, Gala – галактозид, Rham – рамнозид, Sam – самбубиозид, Sopho – софорозид, 2^X – ксилозильный заместитель в положении 2" углеводного фрагмента, 2^G – глюкозильный заместитель в том же положении.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Относительный анализ первого порядка (OA1): исследование зависимости удерживания вещества i – $\lg k_i$ как функции $\lg k_A$ – реперного соединения (РС).

Для пары веществ А и В с близкими или подобными свойствами (строением) предположение о постоянстве соотношения коэффициентов активности в обеих фазах кажется весьма разумным. В таком случае

$$\lg k_B = a_B + b_B \lg c_{Sol}, \quad (2)$$

$$\lg k_B = \lg k_A + \Delta b \lg c_{Sol} + \Delta a. \quad (3)$$

Подставляя $\lg c_{Sol}$ из (1), получаем

$$\lg k_B = (1 + \Delta b/b_A)\lg k_A - \Delta b a_A/b_A + \Delta a, \quad (4)$$

$$\lg k_B = p \lg k_A + q. \quad (5)$$

Экспериментальные данные, полученные в данной работе, подтверждают справедливость (5). Если зависимость удерживания различных гликозидов цианидина от логарифма концентрации ацетонитрила явно нелинейна (рис. 1б), то линейность удерживания компонентов относительно цианидин-3-глюкозида очевидна (рис. 1а, табл. 1).

Хорошая линейность во втором случае позволяет:

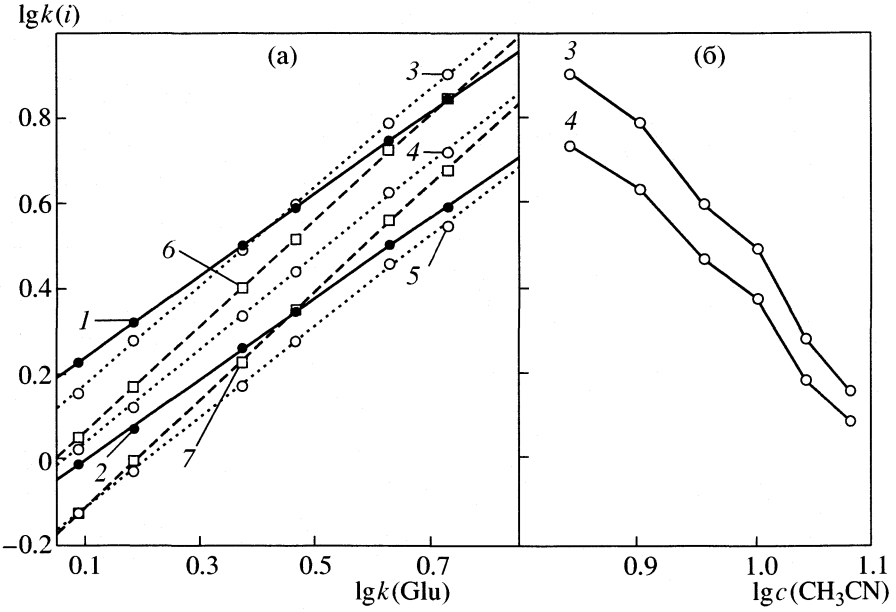


Рис. 1. Зависимости параметров удерживания глюкозидов цианидина (i) от удерживания Cy-3-Glu (а) и концентрации ацетонитрила (c) в подвижной фазе (б): *1* – Cy-3-Ara, *2* – Cy-3-Gala, *3* – Cy-3-Rut, *4* – Cy-3-Sam, *5* – Cy-3-Sopho, *6* – Cy-3-2^{X}Rut, *7* – Cy-3-2^{G}Rut.

1) анализировать возможности разделения всех (или всех из выбранного набора) компонентов при наличии многих пересекающихся прямых;

2) использовать экстраполяцию на области составов подвижной фазы далеко за пределы использованных составов. Например, по данным табл. 1 можно подсчитать, что увеличение гидрофобности элюента может привести к инверсии удерживания определенных групп гликозидов: при lg$k$ (Cy-3-Glu) в интервале от –0.744 до –1.476 (первая точка соответствует пересечению прямых для Cy-3-Rut и Cy-3-Gala, а вторая – Cy-3-Glu и Cy-3-Gala) порядок элюирования окажется следующим: lg$k$ (Cy-3-Glu) > lg$k$ (Cy-3-Gala) > lg$k$ (Cy-3-Rut). Это соответствует порядку элюирования соответствующих гликозидов кверцетина при увеличении содержания ацетонитрила в элюенте до 20–25 об. % (рис. 2).

Таблица 1. Зависимость параметров удерживания 3-гликозидов цианидина как функции параметра удерживания 3-глюкозида цианидина lg$k(i) = a + b$lg$k$(Glu)

3-Гликозид	a	b	s
Gala	–0.093	0.937	0.0034
Ara	0.145	0.948	0.0064
Rut	0.064	1.144	0.0043
Sam	–0.071	1.087	0.0062
Sopho	–0.218	1.053	0.0071
2^{G}Rut	–0.235	1.248	0.0053
2^{X}Rut	–0.057	1.226	0.0034

Обозначения: s – среднеквадратичное отклонение при $n = 7$.

Относительный анализ второго порядка (OA2): исследование зависимости инкрементов (различия удерживания веществ i и j) – $\Delta(i \longrightarrow j) =$ $= \lg k_j - \lg k_i$ как функции $\lg k_A$.

Для идеальной обращенно-фазовой хроматографии увеличение гидрофобности элюента (при увеличении концентрации ацетонитрила) в конечном итоге (при экстраполяции) должно привести к выравниванию гидрофобности обеих фаз. Коэффициенты емкости при этом должны быть функцией только фазового соотношения. Определим эту ситуацию как "нулевая" подвижная фаза ($ПФ_0$). При этом прямые для всех компонентов в координатах уравнения Мураками должны пересечься в одной точке [2]. Следовательно, инкременты должны быть зависимыми от состава элюента – они соответствуют различию тангенсов углов наклонов соответствующих прямых. Поэтому неудивительно, что для инкрементов, определенных для ряда флавоноидов как среднее значение для широкого диапазона составов подвижных фаз, полученные значения сопоставимы с погрешностью их определения [4]. Мало информативно также сопоставление инкрементов только для двух составов подвижной фазы, использованное в [5].

Параметры зависимости удерживания веществ относительно Cy-3-Glu должны иметь угол

наклона больше единицы для сильнее удерживаемых компонентов и меньше единицы для слабее удерживаемых. Но только для Cy-3-Rut и Cy-3-Gala это на первый взгляд соответствует действительности. Однако точки пересечения этих прямых с прямой для РС различны. Следовательно, при относительном анализе следует учесть, что реальные обращенные фазы далеки от идеальности. Тогда при $ПФ_0$ удерживание каждого из компонента может различаться по вкладу иного (назовем его условно "адсорбционным") механизма. При этом в зависимости от соотношения вкладов гидрофобного и "адсорбционного" механизмов точки пересечения двух прямых могут иметь разнообразные координаты.

Для двух прямых, описывающих зависимость удерживания в координатах (1), пересекающихся в точке $A(x_B, y_B)$, "гидрофобный" инкремент соответствует разности тангенсов угла наклона $\delta_{A\to B}$

$$\lg k_A - y_B = b_A(\lg c_{Sol} - x_B), \quad (6)$$

$$\lg k_B - y_B = (b_A + \delta_{A\to B})(\lg c_{Sol} - x_B). \quad (7)$$

После исключения $(\lg c_{Sol} - x_B)$ в конечном итоге получаем

$$\Delta(A \longrightarrow B) = (\delta_{A\to B}/b_A)\lg k_A - c_B. \quad (8)$$

Для другой пары веществ C и D с аналогичным инкрементом ($\delta_{A\to B} = \delta_{C\to D}$) легко получить уравнение

$$\Delta(C \longrightarrow D) = \Delta(A \longrightarrow D) - \Delta(A \longrightarrow B) = (\delta_{C\to D}/b_A)\lg k_A - c_D. \quad (9)$$

Следовательно, одинаковые гидрофобные инкременты должны соответствовать одинаковым углам наклонов инкрементов как функции удерживания РС.

Рассмотрим соответствие этих положений экспериментальным результатам.

Добавление ксилозильного радикала, Δ(0 ⟶ Xyl)

Среди исследованных соединений имеются две пары, соответствующие добавлению такого фрагмента: добавление радикала как второго углеводного фрагмента $\Delta_2(0 \longrightarrow Xyl)$ для пары (Cy-3-Glu ⟶ Cy-3-Sam) и как третьего $\Delta_3(0 \longrightarrow Xyl)$ для пары (Cy-3-Rut ⟶ Cy-3-(2^X-Rut)).

Данные, представленные в табл. 2 показывают, что $\Delta_2(0 \longrightarrow Xyl) \neq \Delta_3(0 \longrightarrow Xyl)$. Но гидрофобные части инкрементов статистически неразличимы, что может быть интерпретировано как одинаковое увеличение гидрофобности (зависящей от состава элюента или удерживания РС) для обоих переходов.

Практически постоянное значение различия между Δ_2 и Δ_3 (−0.052 при $s = 0.0036$) в использованном диапазоне состава элюентов обычно характерно для нормально-фазовой хроматографии. Это может быть интерпретировано как существенно большее снижение вклада "адсорбционного" механизма при добавлении пентозного фрагмента в качестве третьего радикала, чем в случае второго. Отметим, что полученное значение практически совпадает с результатами исследований, представленными в работе [3] с использованием другой неподвижной фазы.

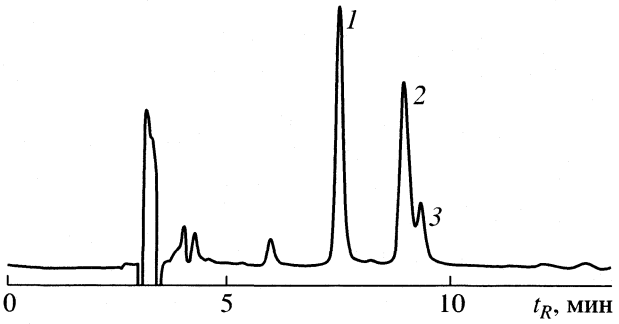


Рис. 2. Разделение компонентов экстракта зверобоя: *1* – кверцетин-3-рутинозид, *2* – кверцетин-3-галактозид, *3* – кверцетин-3-глюкозид. Элюент: 4 мл ортофосфорной кислоты, 20 мл ацетонитрила в 100 мл водного раствора, 1 мл/мин.

Добавление рамнозильного радикала, Δ(0 ⟶ Rham)

Среди трех пар с такой добавкой одна пара соответствует добавлению данного радикала в качестве второго фрагмента Δ_2(Cy-3-Glu ⟶ Cy-3-Rut) и две пары – в качестве третьего – $\Delta_3(1)$ для Cy-3-

Таблица 2. Параметры корреляции по уравнению $y = a + bx$ ($x = \lg k$(Cy-3-Glu))

y	a	b	s
Δ(0 ⟶ Xyl)			
$\Delta_2 = \lg k$(Sam) – $\lg k$(Glu)	−0.070	0.084	0.0050
$\Delta_3 = \lg k(2^X\text{Rut}) - \lg k$(Rut)	−0.120	0.081	0.0054
Δ(0 ⟶ Glu)			
$\Delta_2 = \lg k$(Sopho) – $\lg k$(Glu)	−0.218	0.053	0.0071
$\Delta_3 = \lg k(2^G\text{Rut}) - \lg k$(Rut)	−0.299	0.103	0.0060
Δ(0 ⟶ Rham)			
$\Delta_2 = \lg k$(Rut) – $\lg k$(Glu)	0.064	0.144	0.0071
$\Delta_3 = \lg k(2^G\text{Rut}) - \lg k$(Sopho)	−0.017	0.195	0.0046
$\Delta_3 = \lg k(2^X\text{Rut}) - \lg k$(Sam)	0.013	0.142	0.0034
Δ(Glu ⟶ Xyl)			
$\Delta_3 = \lg k$(Sam) – $\lg k$(Sopho)	0.148	0.031	0.0028
$\Delta_3 = \lg k(2^X\text{Rut}) - \lg k(2^G\text{Rut})$	0.179	−0.022	0.0039

Обозначения: y – переменная, a – параметр, b – наклон, s – стандартная погрешность ($n = 7$).

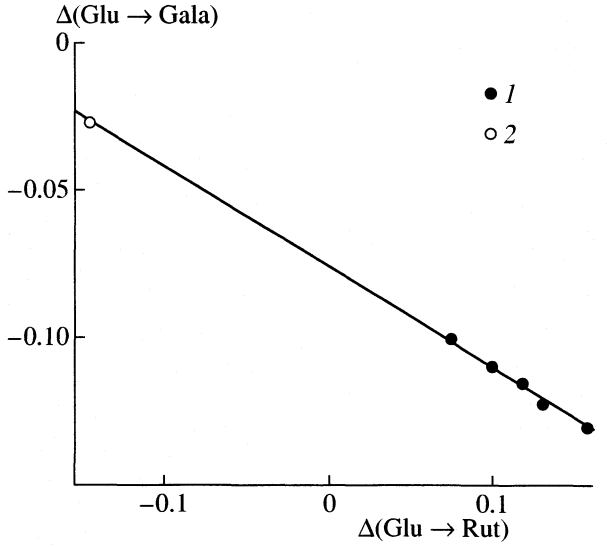


Рис. 3. Относительный инкрементный анализ удерживания 3-Rut, 3-Glu и 3-Gala производных цианидина (*1*) и кверцетина (*2*).

Sopho ⟶ Cy-3-(2^G-Rut) и $\Delta_3(2)$ для Cy-3-Sam ⟶ ⟶ Cy-3-(2^X-Rut)).

Все инкременты оказываются, во-первых, зависимыми от состава подвижной фазы (табл. 2), и, во-вторых, ощутимо больше, чем при добавлении ксилозильного радикала. Последнее неудивительно, поскольку рамнозильный фрагмент содержит метильную группу. Для двух инкрементов, Δ_2 и $\Delta_3(2)$, гидрофобные составляющие статистически неразличимы, но существенно меньше чем $\Delta_3(1)$. Это может быть следствием переориентации радикалов при соответствующих замещениях. Интересно, что разность в гидрофобных составляющих инкрементов $\Delta_3(1)$ и $\Delta_3(2)$ (0.053) равна разности гидрофобной составляющей в удерживании Cy-3-Glu и Cy-3-Ara – также производного пентозы – 0.052 (табл. 1), но, к сожалению, в данной работе авторы не располагали цианином Cy-3-Xyl для окончательных выводов.

Как и в рассмотренном выше случае, добавление радикала в качестве третьего заместителя приводит к большему относительному уменьшению "адсорбционной" составляющей в каждой из пар. Если для $\Delta_3(2)$ в сравнении с Δ_2 различие составляет уже знакомую величину (0.051), то для $\Delta_3(2)$ рост гидрофобной составляющей сопровождается еще большим снижением адсорбционного вклада, что, вероятно, связано с переориентацией исходного дисахаридного фрагмента.

Добавление глюкозильного радикала, Δ(0 ⟶ Glu)

Одна пара представляет добавление второго фрагмента Δ_2(Cy-3-Glu ⟶ Cy-3-Sopho), а вторая – третьего, Δ_3(Cy-3-Rut ⟶ Cy-3-(2^G-Rut)). При очевидной линейности различаются как гидрофобные, так и адсорбционные составляющие инкрементов (табл. 2). В свете рассмотренного выше понятны уже найденные для них различия (0.051 и –0.081 соответственно).

Относительный анализ третьего порядка (OA3): исследование зависимости одних инкрементов по отношению к другим – $\Delta(i \longrightarrow j)$ как функция $\Delta(i \longrightarrow k)$.

Относительный анализ третьего порядка был успешно использован для определения относительного удерживания триглицеридов растительных масел по удерживанию жирных кислот [6]. В настоящей работе рассмотрим применение данного подхода для Δ(Glu ⟶ Gala) как функции Δ(Glu ⟶ Rut).

На рис. 3 представлена данная зависимость для производных цианидина с добавлением одной точки для производных кверцетина. Полученная достаточно строгая линейная зависимость показывает, что линейная интерполяция по OA1 дает не только качественное соответствие, но и количественное (по OA3).

Таким образом, найденные по использованному методу на примере цианидиновых компонентов закономерности изменения удерживания соединений могут помочь в распознавании составов сложных смесей. Вероятна возможность их распространения на относительное удерживание обширного спектра флавоноидов – важнейших биологически активных соединений растительного мира. Работа в этом направлении продолжается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Murakami F.* // J. Chromatogr. 1979. V. 178. P. 393.
2. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. 1988. Рига: Зинатне, 390 с.
3. *Goiffon J.-P., Mouly P.P., Gaydou E.M.* // Analyt. Chim. Acta. 1999. V. 382. P. 39.
4. *Dondi F., Kahie Y.D., Lodi G. et al.* // J. Chromatogr. 1989. V. 461. P. 281.
5. *Goiffon J.-P., Brun M., Bourrier M.-J.* // Ibid. 1991. V. 537. P. 101.
6. *Дейнека В.И., Староверов В.М., Фофанов Г.М., Балятинская Л.Н.* // Хим.-фарм. журн. 2002. Т. 36. № 7. С. 42.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 927–932

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.45

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ СОРБАТОВ В БИНАРНОЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ И ЕЕ СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА В УСЛОВИЯХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2004 г. Л. А. Онучак*, И. М. Муханова*, Е. П. Соколова**

**Самарский государственный университет*

***Санкт-Петербургский государственный университет*

E-mail: onuchak@ssu.samara.ru

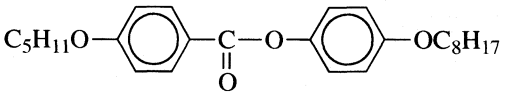
Поступила в редакцию 07.05.2003 г.

В работе изучены термодинамические характеристики малополярных немезогенов при бесконечном разбавлении в системе 4-*н*-октилоксифенил-4'-*н*-пентилоксибензоат (ОФПБ) – 4,4'-бифенил дикарбоновой кислоты-бис [2,2'-ди(*н*-гексилоксикарбонил)этинил] фениловый эфир (БКГФ), проявляющей индуцированный смектический *А*-мезоморфизм. Проанализировано изменение этих характеристик в зависимости от природы немезогена, состава и фазового состояния жидкокристаллического растворителя. Выявлена взаимосвязь термодинамических, ориентационных и селективных свойств смектических *А*-фаз, образующихся при смешении этих двух жидких кристаллов.

Применение в газо-жидкостной хроматографии смешанных жидкокристаллических (ЖК) неподвижных фаз (НФ) открывает путь к повышению общей и структурной селективности сорбента. Указанная селективность является следствием межмолекулярных взаимодействий компонентов бинарной ЖК-фазы, обуславливающих изменение типа и степени упорядоченности расположения в ней молекул мезогенов при их смешении. Исследования в этом направлении посвящены, в основном, бинарным эвтектическим системам с нематической (*N*) мезофазой [1, 2]. Недавно проведенные исследования показали перспективность применения бинарного сорбента на основе смешанной смектической *А* (S_A)-фазы [3]. Смешение сильнополярного и малополярного фенилбензоатов, обладающих в исходном состоянии *N*-мезофазами, приводит к получению более селективного, по отношению к структурным изомерам органических соединений, сорбента с широким температурным интервалом S_A-фазы.

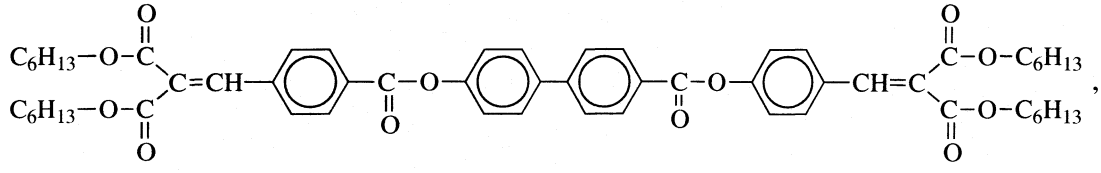
Настоящая работа посвящена изучению термодинамических характеристик растворения немезогенных органических соединений в бинарной ЖК-системе, образующей индуцированную S_A-фазу за счет стерических факторов, возникающих в ЖК-растворе из-за особого геометрического строения молекул одного из компонентов системы, а также ее селективности в условиях газовой хроматографии (ГХ).

В качестве объектов исследования выбраны два нематических жидких кристалла – 4-*н*-октилоксифенил-4'-*н*-пентилоксибензоат (ОФПБ)



(I)

и 4,4'-бифенил дикарбоновой кислоты-бис[2,2'-ди (*н*-гексилоксикарбонил)этинил] фениловый эфир (БКГФ)



(II)

а также неполярные и малополярные органические соединения различного строения – *н*-алканы (C_6–C_8), цикланы (C_6, C_8), бензол, *м*-ксилол, *п*-ксилол, тетрахлорметан.

Таблица 1. Физико-химические свойства жидких кристаллов (ОФПБ) и (БКГФ) [4] (*M*–молекулярная масса)

ЖК	*M*	T_{CN}, °C	T_{NI}, °C	ΔH_{NI}, Дж/моль
ОФПБ	412.57	51.0	81.5	1220
БКГФ	959.19	81	126	180

Жидкие кристаллы синтезированы в университете им. Мартина Лютера (г. Галле), их физико-химические свойства представлены в табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводили с использованием индивидуальных (ОФПБ, БКГФ) и смешанных НФ (мольная доля (x_{II}) БКГФ составляла 0.20, 0.33 и 0.45). Использовали хроматограф "Цвет-500" с пламенно-ионизационным детектором. Газ-носитель – азот. Сорбенты готовили нанесением ЖК из их растворов в хлороформе на твердый носитель Хроматон N–AW. Процент пропитки составил 15%. Удельный объем удерживания (V_g^T) малых проб сорбатов определяли методом "холодной" градуировки колонки [5]. Расчет рационального (раулевского) коэффициента активности сорбата в бесконечно разбавленном растворе γ_i^∞ проводили с поправкой на неидеальность газовой фазы [6, 7]. Погрешность экспериментального определения V_g^T не превышала 1%, коэффициента активности – 5%. На основании температурных зависимостей γ_i^∞ рассчитывали избыточные парциальные энтальпии $\bar{H}_i^{E,\infty}$ и энтропии $\bar{S}_i^{E,\infty}$ сорбатов в растворе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оба исследованных ЖК являются нематиками. При их смешении возникает индуцированная смектическая *A*-фаза, температурный интервал существования которой максимален при мольном соотношении компонентов 2:1 (x_{II} = 0.33). Фазовая диаграмма системы I–II, полученная в [4] термооптическим методом, представлена на рис. 1. Повышенная устойчивость смешанной S_A-фазы состава 2:1 в [8] объясняется тем, что относительно короткие молекулы I, ориентируясь параллельно центральному фрагменту молекулы II, образуют плотную квазигексагональную упаковку в слое индуцированного смектика *A* толщиной $d \approx 44$ Å, рис. 2. Термодинамические характеристики немезогенов изучены при трех составах бинарной системы I–II: x_{II} = 0.20, 0.33 и 0.45. На основании экспериментально определенных значений удельного объема удерживания V_g^T определены значения коэффициентов активности γ_i^∞ немезогенов при бесконечном разбавлении в широком температурном интервале (63–140°C), включающем бинарные мезофазы и изотропные фазы. Экспериментальные данные представляли в виде зависимостей логарифма коэффициента активности от обратной температуры.

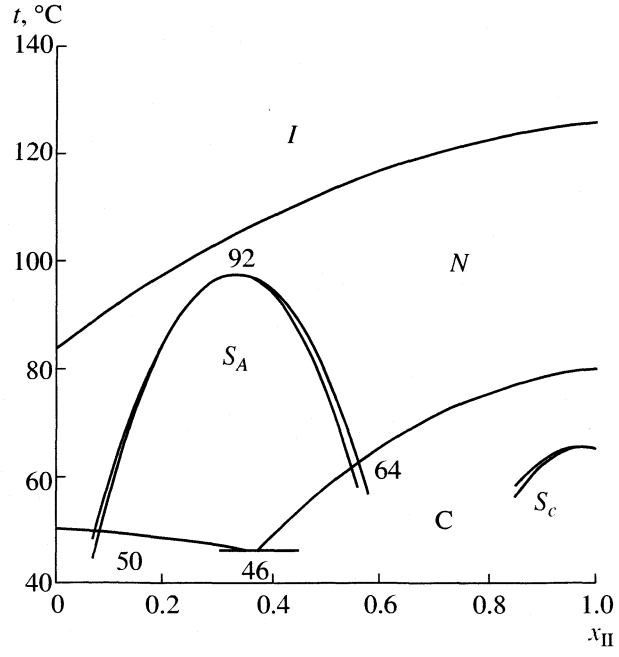


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы ОФПБ–БКГФ [4].

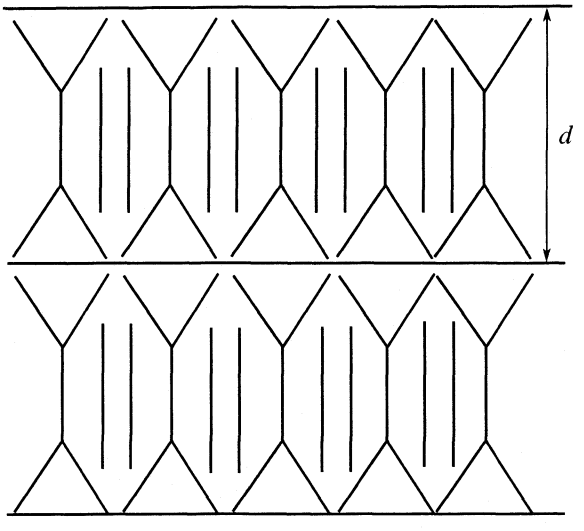


Рис. 2. Схематическое расположение молекул в индуцированном смектике А системы ОФПБ–БКГФ состава 2:1.

Анализ этих зависимостей (рис. 3) показал, что для всех исследованных немезогенов, кроме циклогексана, в исследованном интервале температур наибольшие значения γ_i^∞ наблюдаются в I, наименьшие – в II, имеющем "bi-swallow-tailed"-структуру молекул. Значения γ_i^∞ немезогенов в бинарных системах I–II имеют промежуточные между I и II значения. Только для циклогексана значения γ_i^∞ для смеси состава 2:1 намного выше, чем для исходных I и II. Это свидетельствует о плохой корреляции молекул циклогексана со смешанным растворителем I–II как в S_A, так и в изотропной фазе. Возможно это связано с тем, что и в изотропной фазе системы I–II состава 2:1 расположение молекул I и II не является хаотическим и обусловлено геометрическим строением молекул.

Зависимости $\ln\gamma_i^\infty - 1/T$ линейны и имеют разный наклон в пределах отдельных фаз исследованных систем I–II. Экстраполяцией этих зависимостей на температуры фазовых переходов, были рассчитаны (попарно) предельные значения коэффициентов активности γ_{i,S_A}^∞, $\gamma_{i,N}^\infty$, $\gamma_{i,I}^\infty$, которые приведены в табл. 2. Анализ численных значений коэффициентов активности, представленных в табл. 2, показывает, что положительные отклонения от закона Рауля, наблюдающиеся для всех исследованных немезогенов в I, по мере роста содержания II в системе уменьшаются, как в мезофазе, так и в изотропной фазе, а для бензола и тетрахлорметана переходят в отрицательные. Это обусловлено, очевидно, уменьшением параметра ориентационной упорядоченности бинарной мезофазы по сравнению с I (за исключением мезофазы состава 2:1). Из табл. 2 видно также, что как для индивидуальных I и II, так и для бинарных систем I–II исследованных составов, зна-

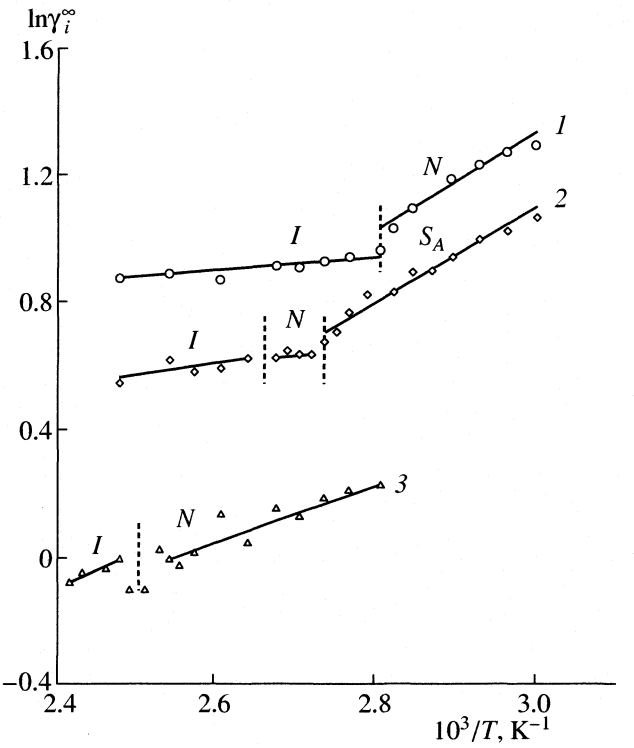


Рис. 3. Зависимости $\ln\gamma_i^\infty - 1/T$ *н*-гексана в ЖК растворителях: *1* – ОФПБ, *2* – смесь ОФПБ–БКГФ состава 2:1 – БКГФ.

Таблица 2. Величины предельных значений коэффициентов активности немезогенов в бинарной жидкокристаллической системе ОФПБ–БКГФ при значениях x_{II} от 0 до 1.0

Немезогены	t_{NI} = 81°C; 0		t_{S_AN} = 84°C; 0.20		t_{NI} = 96°C; 0.20		t_{S_AN} = 92°C; 0.33		t_{NI} = 104°C; 0.33		t_{S_AN} = 90°C; 0.45	t_{NI} = 106°C; 0.45	t_{NI} = 126°C; 1.0	
	$\gamma_{i,N}^\infty$	$\gamma_{i,I}^\infty$	γ_{i,S_A}^∞	$\gamma_{i,N}^\infty$	$\gamma_{i,N}^\infty$	$\gamma_{i,I}^\infty$	γ_{i,S_A}^∞	$\gamma_{i,N}^\infty$	$\gamma_{i,N}^\infty$	$\gamma_{i,I}^\infty$	γ_{i,S_A}^∞	$\gamma_{i,I}^\infty$	$\gamma_{i,N}^\infty$	$\gamma_{i,I}^\infty$
н-Гексан	2.80	2.56	2.57	1.72	1.66	1.58	2.00	1.83	1.83	1.86	1.80	1.07	0.95	1.01
Циклогексан	1.95	1.73	1.79	1.54	1.35	1.03	3.61	3.22	2.94	3.00	2.33	1.11	0.60	0.61
н-Гептан	2.53	2.32	2.57	2.77	2.33	1.44	2.03	1.97	1.83	1.82	1.81	1.89	0.84	0.91
Гептен-1	2.44	2.20	2.01	2.42	1.99	1.29	1.73	1.57	1.54	1.49	–	–	0.77	0.98
н-Октан	3.00	2.75	2.85	3.61	2.83	1.76	2.18	2.04	1.94	1.88	1.92	1.82	1.01	1.08
Октен-1	2.48	2.26	2.44	1.69	1.54	1.4	1.80	1.67	1.61	1.57	1.58	1.39	0.80	0.82
Циклооктан	1.19	1.05	2.14	1.44	1.34	1.26	1.70	1.59	1.46	1.51	–	–	1.29	0.83
Бензол	1.11	1.01	0.97	0.89	0.75	0.56	0.68	0.65	0.60	0.59	0.55	0.50	0.28	0.29
м-Ксилол	1.28	1.15	1.28	0.70	0.66	0.65	0.80	0.79	0.74	0.69	0.55	0.64	0.35	0.35
п-Ксилол	1.22	1.09	1.13	0.66	0.62	0.65	0.80	0.74	0.71	0.70	0.66	0.60	0.34	0.34
Тетрахлорметан	1.35	1.19	1.19	0.70	0.67	0.74	0.84	0.77	0.75	0.72	0.66	0.65	0.34	0.35

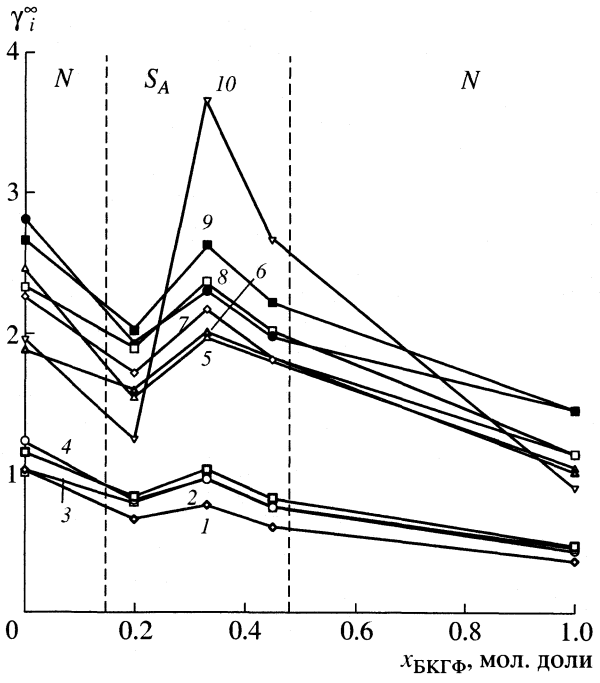


Рис. 4. Значения γ_i^∞ немезогенов при различных составах бинарного ЖК растворителя ОФПБ–БКГФ: *1* – бензол, *2* – пара-ксилол, *3* – мета-ксилол, *4* – тетрахлорметан, *5* – *н*-гексан, *6* – гептен-1, *7* – *н*-гептан, *8* – октен-1, *9* – *н*-октан, *10* – циклогексан.

чения γ_i^∞ минимальны для ароматических соединений и максимальны для *н*-алканов и алкенов-1. Цикланы, в целом, имеют промежуточные между указанными классами веществ значения γ_i^∞, однако поведение циклана в растворе сильно зависит от числа атомов углерода в его молекуле и состава бинарной системы. В бинарной мезофазе S_A при $x_{II} > 0.20$ значения γ_i^∞ циклогексана заметно выше, чем циклооктана и всех других исследованных немезогенов, что связано с плохой корреляцией молекул этого короткоцепочечного циклана со слоистой смектической мезофазой в силу его низкой анизометричности и небольшого числа устойчивых конформаций.

На рис. 4 представлены значения γ_i^∞ немезогенов при различных составах системы I–II при 81°C. При этой температуре мезоморфное состояние системы I–II наблюдается во всем концентрационном интервале, что следует из представленной на рис. 1 диаграммы состояния. Как видно из рис. 4 для всех исследованных немезогенов характерна общая закономерность: с ростом содержания II значения γ_i^∞, в целом, уменьшаются, однако при молярном соотношении компонентов 2:1 наблюдаются максимумы величины γ_i^∞, обусловленные, очевидно, повышенной ориентационной упорядоченностью слоистой структуры индуцированного смектика *A* такого состава. Для бинарной системы этого состава значения γ_i^∞ немезогенов в S_A-фазе выше, чем в нематической фазе. Это обуславливает наличие скачка функции $\ln\gamma_i^\infty - 1/T$ в точке перехода "бинарный смектик–нематик" (рис. 3), причем $\ln\gamma_{i,S_A}^\infty/\gamma_{i,N}^\infty > 0$ независимо от природы немезогена. Такой четкой выраженной закономерности перехода S_A–*N* для всех без исключения немезогенов для бинарных систем I–II других составов не выявлено. Так как величина логарифма отношения коэффициентов активности в точке перехода характеризуется энтропией перехода ЖК, то можно полагать, что индуцированная S_A-фаза состава 2:1, по сравнению с *N*-фазой такого состава и с мезофазами других составов, более упорядочена.

Что касается перехода *N*–*I*, то он наиболее ярко выражен в случае мезогена I, при применении которого для всех исследованных веществ $\ln\gamma_{i,N}^\infty/\gamma_{i,I}^\infty > 0$, что предсказывается молекулярно-статистической теорией нематических растворов [9]. С ростом содержания II в системе это неравенство ослабевает, а для отдельных веществ даже меняет знак, как в случае мезогена II, для которого в точке перехода *N*–*I* величина $\ln\gamma_{i,N}^\infty/\gamma_{i,I}^\infty \le 0$, что является следствием особого геометрического строения молекул II, обуславливающего низкую энтропию перехода *N*–*I*.

Рассчитанные на основании линейных зависимостей $\ln\gamma_i^\infty - 1/T$ в отдельных фазах величины избыточных парциальных энтальпии $\bar{H}_i^{E,\infty}$ и энтропии $\bar{S}_i^{E,\infty}$ (в предположении их независимости от температуры) представлены в табл. 3. Значения $\bar{H}_i^{E,\infty}$ и $\bar{S}_i^{E,\infty}$ немезогенов положительны как в случае индивидуальных I и II, так и бинарных растворителей на их основе. Во всех случаях величины $\bar{H}_i^{E,\infty}$ и $\bar{S}_i^{E,\infty}$ меньше в изотропной фазе, чем в S_A и *N*-фазах. Сопоставим указанные избыточные функции немезогенов в исследованных мезофазах. Из табл. 3 видно, что при переходе от индивидуального мезогена I(*N*) к системе S_A с небольшим содержанием II ($x_{II} = 0.20$, S_A) наблюдается уменьшение значений $\bar{H}_i^{E,\infty}$ и $\bar{S}_i^{E,\infty}$. В концентрационной области существования S_A-фазы при $x_{II} > 0.20$ эндотермический эффект растворения немезогенов возрастает и имеет максимум при соотношении компонентов 2:1, что обусловлено большими затруднениями при внедрении немезогенов в индуцированную S_A-структуру такого сте-

Таблица 3. Величины избыточных парциальных энтальпии (кДж/моль) и энтропии (Дж/(моль K)) немезогенов в бинарной жидкокристаллической системе ОФПБ–БКГФ при значениях x_{II} от 0 до 1.0

Немезогены	$\bar{H}_i^{E,\infty}$	$\bar{S}_i^{E,\infty}$	$\bar{H}_i^{E,\infty}$	$\bar{S}_i^{E,\infty}$	$\bar{H}_i^{E,\infty}$	$\bar{S}_i^{E,\infty}$	$\bar{H}_i^{E,\infty}$	$\bar{S}_i^{E,\infty}$	$\bar{H}_i^{E,\infty}$	$\bar{S}_i^{E,\infty}$	$\bar{H}_i^{E,\infty}$	$\bar{S}_i^{E,\infty}$
	N 68–78; 0		*I* 83–130; 0		S_A 68–83; 0.20		*N* 90–96; 0.20		*I* 105–130; 0.20		S_A 60–88; 0.33	
н-Гексан	13.8	30.1	2.0	2.3	7.5	15.5	2.8	4.2	3.1	5.5	10.6	22.8
Циклогексан	14.8	36.3	3.8	6.1	9.2	23.8	9.6	26.3	3.9	11.5	7.7	10.7
н-Гептан	12.6	27.7	3.4	2.7	8.4	18.3	13.0	32.0	2.5	4.5	10.5	22.5
Гептен-1	14.1	32.2	3.5	3.2	5.2	10.4	14.5	37.8	3.3	7.8	9.4	21.0
н-Октан	17.3	39.4	5.3	6.5	9.8	21.8	18.2	46.0	5.2	10.9	9.5	18.8
Октен-1	17.4	41.1	4.4	5.4	9.9	23.4	6.6	16.2	4.5	10.7	9.9	21.6
Циклооктан	16.4	41.1	4.6	9.2	8.0	18.6	5.4	13.8	3.5	8.6	11.6	27.5
Бензол	13.0	35.7	2.6	7.3	10.2	32.0	11.5	36.9	3.6	15.6	14.0	41.8
м-Ксилол	16.2	43.5	3.0	7.3	11.6	34.1	4.7	17.6	3.9	15.3	15.2	42.9
п-Ксилол	14.0	37.8	1.7	4.2	9.7	29.2	4.9	17.8	4.0	15.6	12.8	36.8
Тетрахлорметан	12.5	32.6	2.8	6.2	9.9	29.4	2.7	11.4	2.8	10.9	13.4	38.2
	N 94–100; 0.33		*I* 110–130; 0.33		S_A 60–88; 0.45		*I* 110–130; 0.45		*N* 83–120; 1.0		*I* 130–141; 1.0	
н-Гексан	5.3	9.2	3.5	4.2	9.8	22.1	2.2	5.5	7.3	18.6	1.2	3.6
Циклогексан	9.4	17.9	1.5	4.9	6.0	9.5	3.1	7.7	8.8	26.5	1.4	8.1
н-Гептан	11.8	26.7	3.1	3.5	12.4	29.2	15.5	37.4	7.8	20.7	5.3	14.3
Гептен-1	7.8	17.6	2.2	2.6	–	–	–	–	7.2	20.0	5.1	14.9
н-Октан	10.1	21.5	3.1	3.0	14.2	33.7	11.9	27.8	9.4	23.4	6.1	15.2
Октен-1	9.3	21.0	3.1	4.6	13.8	34.2	10.3	25.6	9.4	25.4	2.4	7.9
Циклооктан	8.4	19.2	5.2	10.2	–	–	–	–	8.7	23.4	2.9	9.1
Бензол	5.5	18.7	3.0	12.2	13.3	41.6	8.3	28.7	7.6	29.8	9.4	33.8
м-Ксилол	8.1	24.2	3.0	10.7	14.8	45.8	8.8	28.0	7.3	26.7	7.8	28.1
п-Ксилол	6.1	19.2	2.2	8.9	12.2	37.0	8.5	27.7	7.6	27.7	5.2	21.8
Тетрахлорметан	4.4	14.3	2.1	8.4	13.0	39.2	12.6	38.3	6.6	25.4	6.5	25.1

Обозначения: *N* – нематическая фаза, *I* – изотропная фаза, S_A– смектическая *A*-фаза.

хиометрического состава. Те же закономерности наблюдаются и для значений $\bar{S}_i^{E,\infty}$, однако рост $\bar{S}_i^{E,\infty}$ при соотношении 2:1 менее выражен, чем увеличение $\bar{H}_i^{E,\infty}$, что является причиной более высоких значений γ_i^{∞} немезогенов в S_A-фазе такого состава. Для циклогексана в области индуцированной S_A-фазы ($0.33 \le x_{II} \le 0.45$) наблюдаются наиболее низкие значения $\bar{S}_i^{E,\infty}$ по сравнению с другими исследованными немезогенами.

Пониженные значения $\bar{S}_i^{E,\infty}$, как указывалось выше, обусловлены плохой корреляцией молекул циклогексана со структурой индуцированной S_A-фазы, так как слоистость смектического ЖК накладывает определенные ограничения на допустимые в нем деформации. Возможно поэтому наибольшие теплоты затрачиваются при растворении в индуцированной S_A-фазе ароматических углеводородов и тетрахлорметана, а наименьшие в случае линейных углеводородов (*н*-алканов и алкенов-1). Это обусловлено тем, что гибкие молекулы линейных углеводородов хорошо коррелируют со слоистой структурой, образованной молекулами I и II, содержащими длинные концевые алкильные группы, тогда как внедрение жестких и полужестких молекул ароматических углеводородов приводит к значительной деформации слоев.

Температурные зависимости к разделению *мета-*, *пара*-изомеров ксилола ($\alpha = V^T_{g,п\text{-}к}/V^T_{g,м\text{-}к}$) системы I–II были подробно изучены в [10]. Установлено, что бинарная система I–II состава 2:1

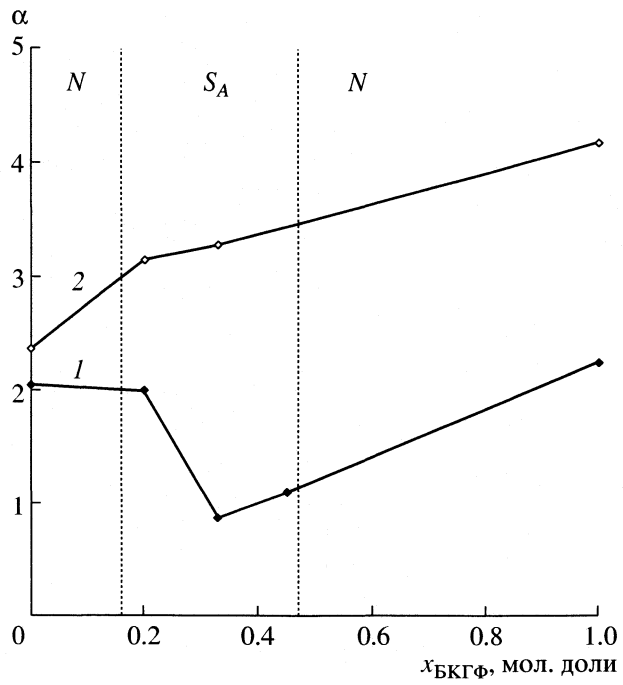


Рис. 5. Зависимости фактора разделения α циклогексана и *н*-гексана (*1*), циклооктана и *н*-октана (*2*) от состава ЖК сорбента при температуре 81°С.

обладает высокими значениями фактора разделения α указанных изомеров в температурном интервале существования S_A-фазы (α = 1.06, при 78°С), чем исходные соединения I (α = 1.04, при 70°С) и II (α = 1.01, при 115°С). Наряду со структурной селективностью к изомерам ароматических соединений сорбенты на основе I–II обладают повышенной чувствительностью к наличию в смеси короткоцепочечных цикланов. На рис. 5 представлены зависимости факторов разделения циклана и соответствующего ему *н*-алкана. Видно, что с ростом содержания компонента II в сорбенте фактор разделения смеси циклооктана и *н*-октана монотонно возрастает, тогда как аналогичная величина для смеси циклогексана и *н*-гексана имеет резко выраженный максимум для сорбента с индуцированной S_A-фазой состава 2:1.

Таким образом, в работе методом ГХ выявлена взаимосвязь термодинамических, ориентационных и селективных свойств бинарной ЖК-системы, показана возможность использования изученных систем как сорбентов специфического и общего назначения с варьируемыми характеристиками селективности и удерживания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32587).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вигдергауз М.С., Вигалок Р.В., Дмитриева Г.В.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 5. С. 943.
2. *Oweimreen G.A., Lin G.C., Martire D.E.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 16. P. 2111.
3. *Онучак Л.А., Гарькин В.П., Муханова И.М., Соколова Е.П.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 502.
4. *Ernst S.* Dissertation. Martin-Luther-Universitaet, Halle. 1994. P. 93.
5. *Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 71. № 9. С. 1724.
6. *Everett D.H.* // Trans. of Faraday Sos. 1965. V. 61. № 12. P. 1637.
7. *Онучак Л.А., Муханова И.М., Гарькин В.П., Соколова Е.П.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1654.
8. *Pelzl G., Humke A., Diele S., Demus D.* // Liq. Cryst. 1990. V. 7. № 1. P. 113.
9. *Martire D.E.* // The Molecular Physics of Liquid Crystalls / Ed. by G.R. Lucharst, G.W. Gray. L: Acad. Press, 1979. Ch. 11.
10. *Муханова И.М., Онучак Л.А., Соколова Е.П.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 5. С. 58.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 933–936

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.11:[547.455+547.458.233.32]-145.2

КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ АССОЦИАТОВ САХАРОЗЫ И РАФИНОЗЫ С ГЛИЦИНОМ И DL-АЛАНИНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2004 г. Е. В. Парфенюк, О. И. Давыдова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: evp@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 20.05.2003 г.

С помощью методов калориметрии титрования и денсиметрии определены константы устойчивости и термодинамические параметры образования молекулярных ассоциатов сахарозы и рафинозы с глицином и DL-аланином в водных растворах при 298.15 K. На основании полученных данных сделан вывод об образовании молекулярных ассоциатов состава 1 : 1 между исследованными олигосахаридами и аминокислотами за исключением системы, содержащей рафинозу и DL-аланин.

Данная работа является частью обширного экспериментального исследования взаимодействий между сахаридами и аминокислотами в водных растворах. Интерес к таким исследованиям обусловлен биологической важностью взаимодействий углевод–протеин, лежащих в основе многих биохимических процессов, протекающих в живых организмах. В частности, это процессы тонкого биологического узнавания и межклеточного взаимодействия, в которых сахариды выполняют функцию рецепторов для определенных клеток и соединений [1–3].

Недавно мы опубликовали результаты исследования взаимодействий L-серина и DL-лейцина с сахарозой в воде [4]. Данные этой работы свидетельствуют об образовании молекулярных ассоциатов между указанными аминокислотами и сахарозой. Расширяя круг изучаемых аминокислот и сахаридов, в качестве объектов исследования в настоящей работе взяты глицин и DL-аланин, а кроме сахарозы более сложный углевод–трисахарид рафиноза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глицин и DL-аланин (SigmaUltra) использовали без дополнительной очистки. Сахарозу (ч) перекристаллизовывали из этанола. Температура плавления образца (185°C) хорошо согласуется с литературными данными [5]. Реагенты высушивали под вакуумом при 343 K в течение нескольких суток перед использованием. Количество воды в рафинозе (пентагидрате) (Sigma) подтверждено гравиметрически и учитывалось при приготовлении растворов. Растворы готовили весовым методом на основе свежеперегнанного дегазированного бидистиллята.

Калориметрическое титрование проводили на прецизионном автоматическом дифференциальном калориметре. Детальное описание конструкции калориметра, его параметров и проверки его работы приведено в [6]. Ячейка сравнения содержала воду. Водный раствор сахарида (0.2–0.3 моль/л), помещенный в дозатор, непрерывно автоматически вводили в образцовую ячейку, содержащую водный раствор аминокислоты ($(2–4) \times 10^{-3}$ моль/л). В течение каждого эксперимента осуществлялось 20–25 вводов с интервалом 1800 с. Параметры титрования введены в программу, контролирующую процесс титрования и полученные данные. Теплоты разведения определяли отдельно. Площади пиков вычисляли компьютерным интегрированием и корректировались на теплоты разведения.

Для процесса образования ассоциата состава 1 : 1

$$C + A \longleftrightarrow [C \cdot A] \qquad (1)$$

константа устойчивости выражается следующим образом:

$$K = \frac{[C \cdot A]_i}{([C_0]_i - [C \cdot A]_i) \cdot ([A_0]_i - [C \cdot A]_i)}, \qquad (2)$$

где $[C \cdot A]_i$ – равновесная концентрация молекулярного комплекса, $[C_0]_i$, $[A_0]_i$ – начальные концентрации сахарида и аминокислоты соответственно после i-ого ввода титранта, i – шаг титрования.

Количество теплоты Q_i, выделившееся или поглощенное при добавлении i-й дозы, рассчитывалось как

$$Q_i = \Delta H V_i [C \cdot A]_i, \qquad (3)$$

где V_i – объем реакционной смеси. Совместное решение уравнений (2) и (3) позволяет определить численные значения K и ΔH при помощи компьютерной программы типа KALORY [7].

Таблица 1. Константы устойчивости (л/моль) и термодинамические параметры образования молекулярных ассоциатов (кДж/моль) состава 1 : 1 между олигосахаридами и аминокислотами в воде при 298.15 K

Соединения	K	$-\Delta H$	$T\Delta S$	K	ΔH	$T\Delta S$
	Глицин			DL-аланин		
Сахароза	214 ± 5	2.85 ± 0.2	10.46	318 ± 2	–3.93 ± 0.15	10.35
Рафиноза	614 ± 2	0.26 ± 0.06	14.94	–	–	–

В программу заложен стандартный графический метод, позволяющий варьированием величин K и ΔH и минимизированием функции $\Sigma((Q_i)_{эксп} - (Q_i)_{расч})^2$ определить значения K и ΔH, при которых функция $(Q_i)_{расч}$ максимально совпадала с экспериментальной кривой. Анализ поверхности функции $\Sigma((Q_i)_{эксп} - (Q_i)_{расч})^2$ по координатам K и ΔH показал наличие одного минимума, что подтверждает правильность выбранной модели и достоверность полученных характеристик.

Полученные значения констант устойчивости и термодинамических параметров взаимодействия между исследуемыми олигосахаридами и аминокислотами приведены в табл. 1.

Измерения плотности проводили с помощью стандартного бикапиллярного пикнометра ($V \sim 10$ см^3), изготовленного из стекла пирекс. Измерительные части сделаны из градуированных пипеток промышленного образца. Сверху капилляры закрывали шлифованными крышками для предотвращения испарения жидкости. Пикнометр калибровали по воде [8]. Зависимость объема пикнометра от высоты подъема жидкости (числа делений) описывали уравнением линейного вида, коэффициенты которого определяли по методу наименьших квадратов. Оцененная погрешность в величине объема составала $\pm 2 \times 10^{-4}$ см^3. Загрузку раствора осуществляли с помощью шприца. Погрешность при взвешивании составила $\pm 5 \times 10^{-5}$ г. Пикнометр термостатировали в водяном термостате, температуру которого поддерживали с точностью ±0.005 K. Измерения проводили при 298.15 K. Погрешность определения плотности составила $\pm 2 \times 10^{-2}$ кг/м^3.

Экспериментальная процедура заключалась в следующем. Различные навески сахарида растворяли в водном растворе аминокислоты фиксированной концентрации. Моляльность сахарида ($m_{сах}$) изменялась в пределах от 0 до 0.03 моль/кг. Зная плотность водного раствора аминокислоты фиксированной концентрации (ρ_0) и плотность тройного раствора (ρ), можно вычислить кажущийся мольный объем сахарида ($\Phi_{v сах}$) в растворе по известному соотношению

$$\Phi_{v сах} = M/\rho - 1000(\rho - \rho_0)/m_{сах}\rho\rho_0, \quad (4)$$

где M – молярная масса сахарида. Погрешность определения $\Phi_{v сах}$ рассчитывали как

$$d\Phi_{v сах} = \left|-(M + 1000/m)\frac{\partial d}{d^2}\right| + \left|\frac{1000\partial m}{m^2}\left(\frac{d - d_0}{dd_0}\right)\right| + \left|\frac{1000}{md_0}\partial d_0\right|. \quad (5)$$

Однако для данной системы ρ_0 = const. Кроме того, погрешность определения моляльности мала (обычно она составляет не более 0.03%), и ее вклад в погрешность $d\Phi_{v сах}$ намного меньше, чем вклад от погрешности в величине ρ. Таким образом, вторым и третьим членами в соотношении (5) можно пренебречь. Поэтому, если погрешность в измерении плотности составляет $\pm 2 \times 10^{-2}$ кг/м^3, то при $m_{сах}$ = 0.005, 0.01 и 0.02 моль/кг величина $d\Phi_{v сах}$ = 5, 2.5 и 1.5 см^3/моль соответственно. Экспериментальные значения плотности для исследуемых систем при 298.15 K представлены в табл. 2. Зависимости $\Phi_{v сах}$ от концентрации сахарида при фиксированных концентрациях аминокислоты изображены на рисунке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из табл. 1, сахароза образует термодинамически устойчивые молекулярные ассоциаты с обеими исследуемыми аминокислотами, а рафиноза – только с глицином. Полученные данные свидетельствуют также о том, что основной вклад в стабильность ассоциатов вносит энтропийный фактор. Доминирующее влияние энтропийных изменений при образовании ассоциатов между сахарозой и L-серином и DL-лейцином отмечалось нами в [4]. Как известно, олигосахариды сильно гидратированы в водных растворах [9, 10]. То же самое относится и к аминокислотам [11]. Молекулы воды в гидратных оболочках сахаридов и аминокислот ориентированы посредством водородных связей вокруг полярных групп и посредством электростатического притяжения вокруг цвиттер-ионных группировок, а также упорядочены за счет гидрофобной гидратации на поверхности неполярных групп. При взаимодействии между олигосахаридами и аминокислотами их гидратные оболочки перекрываются, и происходит вытеснение молекул воды в окружающий объем. Это приводит к благоприятному энтро-

пийному вкладу в стабильность ассоциатов олигосахарид–аминокислота. Поэтому энтропийный вклад от процесса дегидратации взаимодействующих частиц является главной движущей силой, управляющей образованием ассоциатов в этих растворах. Необходимо отметить, что молекулы олигосахаридов являются конформационно подвижными [12, 13]. Поэтому их структурная гибкость может также вносить определенный вклад в энтропийные изменения системы при образовании ассоциатов.

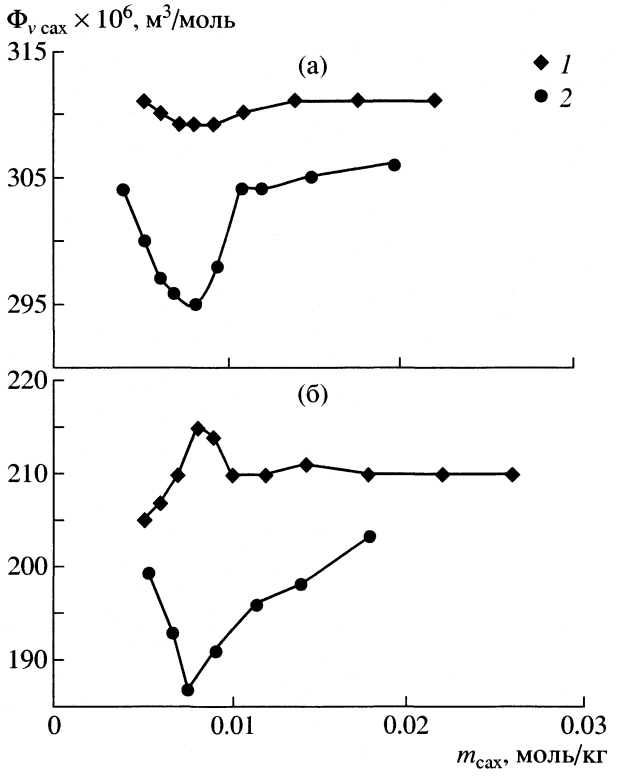
Образование молекулярных ассоциатов между исследуемыми олигосахаридами и аминокислотами сопровождается небольшими отрицательными изменениями энтальпии. Основной вклад в отрицательные значения ΔH при взаимодействии этих молекул могут давать диполь-дипольное притяжение, образование водородных связей, гидрофобное взаимодействие. Однако величина ΔH представляет собой сумму вкладов различных процессов, происходящих в этих растворах (уже названные взаимодействия, а также дегидратация, конформационные перестройки и т.п.). Учитывая сказанное выше о значительных структурных изменениях, сопровождающих процесс образования ассоциатов, можно предположить, что два последних процесса вносят значительный вклад в величину ΔH. Поэтому образование ассоциата глицина с более крупной и конформационно подвижной молекулой трисахарида рафинозы происходит с меньшим энтальпийным выигрышем по сравнению с дисахаридом сахарозой. Следует отметить, что наличие неполярного углеводородного фрагмента в молекуле DL-аланина приводит к немного более отрицательному значению ΔH при образовании ассоциата с сахарозой, что может быть связано с дополнительной стабилизацией ассоциата за счет гидрофобного взаимодействия. Отсутствие образования ассоциата определенного стехиометрического состава между рафинозой и DL-аланином, возможно, объясняется стерическими препятствиями и несоблюдением принципа комплементарности между взаимодействующими частицами, который играет особо важную роль при взаимодействии биоактивных молекул [1, 14].

Для получения дополнительной информации о взаимодействиях между исследуемыми олигосахаридами и аминокислотами на основе экспериментальных данных по плотности были рассчитаны кажущиеся мольные объемы олигосахаридов ($\Phi_{v\text{сах}}$) в водных растворах аминокислот. Концентрационные зависимости $\Phi_{v\text{сах}}$ в водных растворах глицина и DL-аланина фиксированных концентраций (рисунок) имеют экстремумы для всех исследуемых систем за исключением системы, содержащей рафинозу и DL-аланин. Экстремумы на этих зависимостях связаны с образованием молекулярных ассоциатов, а их положение по оси составов указывает на стехиометрию взаимодействия 1 : 1.

Таблица 2. Плотности тройных растворов олигосахарид–аминокислота–вода при 298.15 K

$m_{\text{сах}}$, моль/кг	ρ, кг/м^3	$m_{\text{сах}}$, моль/кг	ρ, кг/м^3
Сахароза–глицин–вода		Сахароза–DL-аланин–вода	
$m_{\text{глиц}}$ = 0.007840 моль/кг		$m_{\text{алан}}$ = 0.009033 моль/кг	
0.000000	997.25	0.000000	997.47
0.005247	998.00	0.005009	998.18
0.006543	998.23	0.005912	998.29
0.007517	998.42	0.006959	998.41
0.009007	998.61	0.008070	998.52
0.01133	998.90	0.008964	998.64
0.01399	999.27	0.01006	998.82
0.01782	999.72	0.01189	999.05
–	–	0.01430	999.36
–	–	0.01787	999.85
–	–	0.02206	1000.39
–	–	0.02604	1000.91
Рафиноза–глицин–вода		Рафиноза–DL-аланин–вода	
$m_{\text{сах}}$ = 0.008070 моль/кг		$m_{\text{сах}}$ = 0.008965 моль/кг	
0.000000	997.42	0.000000	997.48
0.003893	998.20	0.004008	998.24
0.005080	998.46	0.001523	998.47
0.006068	998.68	0.006012	998.65
0.006821	998.84	0.007104	998.87
0.008071	999.11	0.007958	999.03
0.009322	999.34	0.009107	999.26
0.01074	999.54	0.01095	999.60
0.01197	999.81	0.01391	1000.16
0.01494	1000.39	0.01797	1000.91
0.01972	1001.32	0.02200	1001.71

Таким образом, объемные характеристики подтверждают выводы, сделанные на основе калориметрических данных. Из рисунка следует, что образование ассоциатов олигосахаридов с глицином сопровождается отрицательным изменением объема молекул олигосахарида, тогда как взаимодействие с DL-аланином приводит к небольшому положительному изменению объема. Как известно, глицин вследствие своей ярко выраженной цвиттер-ионной природы оказывает разрушающее действие на структуру воды [15, 16]. Возможно, такой эффект глицина на гидрат-



Концентрационные зависимости кажущихся мольных объемов рафинозы (а) и сахарозы (б) в водных растворах аминокислот фиксированного состава: *1* – DL-аланин, *2* – глицин. Фиксированные концентрации аминокислот приведены в табл. 2.

ную оболочку олигосахарида является доминирующим при их взаимодействии и приводит к отрицательному изменению объема. Наличие CH_3-группы в молекуле DL-аланина ослабляет разрушающее действие аминокислоты [16] и, возможно, создает стерические препятствия для более плотной упаковки молекул. Результатом является увеличение кажущегося мольного объема, сопровождающее образование ассоциата между сахарозой и DL-аланином.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мецлер Д.* Биохимия. Химические реакции в живой клетке. М.: Мир, 1980.
2. *Paulson J.C.* The Receptors / Ed. by P.M. Conn. N.Y.: Academic Press, 1985. V. 2.
3. Основы биохимии / Под ред. А.А. Анисимова. М.: Высш. школа, 1986. С. 462.
4. *Парфенюк Е.В., Лебедева Н.Ш., Давыдова О.И.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 762.
5. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978.
6. *Лебедева Н.Ш., Михайловский К.В., Вьюгин А.И.* // Координац. химия. 2001. Т. 27. № 10. С. 795.
7. *Ai-tong Chen, Wadso I.* // J. Biochem and Biophys. Met. 1982. V. 6. P. 307.
8. *Kell G.S.* // J. Chem. Eng. Data. 1970. V. 15. P. 119.
9. *Branca C., Magazù S., Migliardo P.* // J. Biol. Phys. 2000. V. 26. P. 295.
10. *Galema S.A., Hoiland H.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 5321.
11. *Hollenberg J.L., Ifft J.B.* // Ibid. 1982. V. 86. № 11. P. 1938.
12. *Bock K., Lemieux R.* // Carbohydr. Res. 1982. V. 100. P. 63.
13. *Cumming D.A., Carver J.P.* // Biochemistry. 1987. V. 26. № 21. P. 6664.
14. *Полинг Л., Полинг П.* Химия. М.: Мир, 1978. С. 449.
15. *Castronuovo G., Elia V., Velleca F.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1996. V. 92. P. 4215.
16. *Barone G., Castronuovo G., Elia V.* // J. Thermal Anal. 1988. V. 34. P. 431.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 937–942

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64

ВЛИЯНИЕ БЕЛКА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ФОСФАТОВ И КАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ПЛАЗМУ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА

© 2004 г. С. В. Дорожкин

Nicol Hall, Queen's University, 60 Union Street, Kingston, ON K7L 3N6, Canada

E-mail: sd21@post.queensu.ca

Поступила в редакцию 03.06.2003 г.

Проведены эксперименты по стационарной кристаллизации из водных растворов, моделирующих плазму крови человека в физиологических условиях (температура 37.0 ± 0.2°C, pH 7.35 ± 0.05). Исследовано влияние растворенного белка (бычий сывороточный альбумин) на кристаллизацию. Установлено, что с ростом концентрации растворенного белка увеличивается степень аморфности выпадающих осадков, которая связана с сокристаллизацией органической и неорганической фаз. Показано, что результаты данного исследования могут моделировать процесс образования костной ткани в организме млекопитающих.

Биологическая минерализация (биоминерализация) – процесс образования неорганических веществ живыми организмами. Например, известно, что ракушки многих моллюсков преимущественно состоят из карбоната кальция, а кости и зубы млекопитающих – из фосфатов кальция [1]. У самых крупных млекопитающих (слоны, киты) суммарная масса неорганических частей (кости и зубы) может превышать сотни килограммов и требуются многие годы, чтобы животное смогло "закристаллизовать" такое количество неорганических веществ. Следовательно, биоминерализация является достаточно медленным физико-химическим процессом, который протекает в живых организмах. Все это сильно затрудняет изучение его закономерностей.

С целью упрощения задачи в мире активно разрабатываются упрощенные модели исследования биоминерализации. Поскольку неорганическая составляющая костей и зубов млекопитающих представляет собой фосфаты кальция нестехиометрического состава, то, с физико-химической точки зрения, процессы роста зубной и костной ткани представляют собой кристаллизацию фосфатов кальция, которая протекает в строго контролируемых условиях по пересыщению раствора, температуре (~37°C), кислотности среды, наличию примесей и т.д. Именно поэтому, первые попытки моделирования биоминерализации были предприняты путем изучения кристаллизации фосфатов кальция из водных растворов [2, 3]. Постепенно исследователи приближали исследуемую систему к ее биологическому идеалу, и одним из существенных шагов в этом направлении стало изобретение искусственной плазмы крови человека (ПКЧ, в английском варианте – simulated body fluid, SBF [4]), чей химический состав по неорганическим ионам почти совпадал с химическим составом натуральной ПКЧ. Совсем недавно была предложена улучшенная версия SBF [5], чей химический состав (только по неорганическим ионам!) уже полностью совпадает с ПКЧ (таблица). Однако до сих пор в состав искусственной ПКЧ не входят органические и биологические соединения, которые, без сомнения, оказывают огромное влияние на кристаллизацию.

Ранее нами было исследовано влияние поли-L-глютаминовой и поли-L-аспарагиновой кислот на

Ионный состав ПКЧ и растворов, использованных в данной работе, мМ

Образец	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}	pH	NaN_3, г/л	Hepes, г/л
Естественная ПКЧ	142.0	5.0	2.5	1.5	103.0	27.0	1.0	0.5	7.25–7.40	–	–
Искусственная ПКЧ [5]	142.0	5.0	2.5	1.5	103.0	27.0	1.0	0.5	7.40 ± 0.01	–	~12
400% раствор ПКЧ-Ca	568.0*	20.0	20.0	12.0	412.0	–	–	2.0	7.40 ± 0.01	0.1	–
400% раствор ПКЧ-PO_4	568.0*	20.0	–	–	412.0	216.0	8.0	2.0	7.35 ± 0.03	0.1	~80

* Дополнительно содержит 1.5 мМ ионов натрия в виде NaN_3.

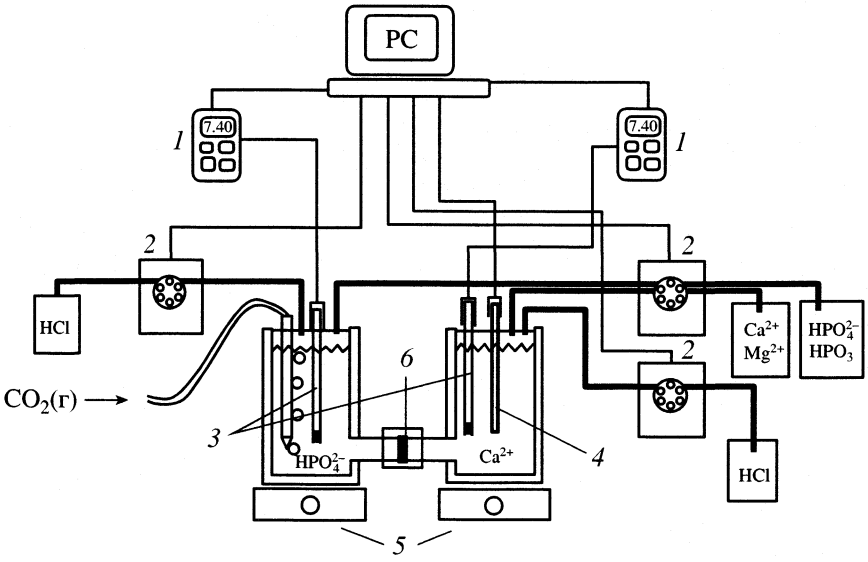


Рис. 1. Принципиальная схема установки для изучения кристаллизации [7, 8]: *1* – pH-метр, *2* – насос, *3* – pH-электроды, *4* – Ca-селективный электрод, *5* – магнитные мешалки, *6* – фильтр.

кристаллизацию фосфатов кальция из пересыщенных водных растворов в системе $CaCl_2$–K_2HPO_4–H_2O [6]. Однако исследованная система далека от совершенства, поскольку не может сравниться с искусственной ПКЧ по ионному составу (таблица). Поэтому целью данной работы являлось исследование процесса кристаллизации фосфатов кальция из водных растворов искусственной ПКЧ в присутствии недорогого и доступного белка, каким является бычий сывороточный альбумин (БСА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по кристаллизации из пересыщенных растворов искусственной ПКЧ проводили в установке поддерживающей постоянную концентрацию основных ионов и обеспечивающей медленный и равномерный подвод реагентов к месту кристаллизации. Данная установка (рис. 1) разработана и построена в университете города Bochum (Германия) [7, 8]. Установка состоит из двух термостатированных стеклянных сосудов с водяной рубашкой, под каждым из которых установлена магнитная мешалка. Сосуды соединены между собой стеклянной перемычкой (трубкой), посередине которой герметично закреплено пористое тело или пористая мембрана. Это тело или мембрана необходимы для разделения друг от друга растворов, содержащихся в термостатированных сосудах, во избежание их быстрого смешения. Благодаря разделительной мембране, растворы медленно диффундируют через поры (скорость диффузии можно регулировать, применяя мембраны различной толщины и пористости) навстречу друг другу, что приводит к медленной кристаллизации, как на поверхности самой мембраны, так и внутри ее пор.

Каждый термостатированный сосуд оборудован независимой системой поддержания постоянства состава раствора (рис. 1). Для этого, в обоих сосудах непрерывно и независимо измеряется кислотность раствора (pH) и как только она выйдет из установленные пределы, включается система подачи кислоты, либо щелочи (в зависимости от увеличения или уменьшения численного значения pH) и заданная кислотность среды быстро восстанавливается. Аналогичным образом поддерживается постоянной концентрация ионов кальция в правом сосуде, только вместо кислоты или щелочи в сосуд поступает концентрированный (равный 1600%, ПКЧ) раствор ПКЧ-Ca. Одновременно в левый сосуд поступает концентрированный (равный 1600% ПКЧ) раствор ПКЧ-PO_4. Мы использовали селективный электрод на кальций для непрерывного контроля и поддержания постоянной концентрации ионов кальция в одном из сосудов. Поскольку ион-селективный электрод на фосфаты еще не разработан, то концентрация ионов фосфата в левом сосуде поддерживалась примерно постоянной за счет одновременной подачи концентрированных растворов ПКЧ-Ca и ПКЧ-PO_4. Так же, через левый сосуд проводилось постоянное барботирование углекислого газа с целью поддержания постоянной концентрации гидрокарбонатов. Вся система управляется при помощи компьютера [7, 8].

Методика приготовления искусственной ПКЧ подробно описана в литературе [5]. Для того чтобы приготовить ПКЧ, нужно растворить в дистиллированной воде следующие неорганические

соединения (в указанной последовательности): $NaCl$ – 5.403, $NaHCO_3$ – 0.736, Na_2CO_3 – 2.036, KCl – 0.225, $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ – 0.238, $MgCl_2 \cdot H_2O$ – 0.311, $CaCl_2$ – 0.293, Na_2SO_4 – 0.072 г/л. Чистота всех реактивов должна быть не ниже марки "ч.д.а.". Кислотность (pH) такого раствора будет порядка 10.5, в то время как pH человеческой крови находится в пределах от 7.25 до 7.40. Для снижения кислотности до физиологического уровня, авторы предлагают добавлять в ПКЧ ~12 г/л HEPES (2-(4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazinyl)ethane sulfonic acid), который обладает буферными свойствами [5]. При этом одновременно с увеличением кислотности, искусственная ПКЧ обогащается и органическим соединением, которое не входит в состав натуральной ПКЧ.

Поскольку ПКЧ (как искусственная, так и естественная) являются растворами, весьма слабо пересыщенными по отношению к кристаллизации фосфатов кальция (в противном случае, спонтанная кристаллизация постоянно происходила бы внутри кровеносных сосудов), то, для того, чтобы получить достаточное для последующих измерений количество кристаллов, необходимо работать с достаточно большими объемами растворов и ставить длительные эксперименты (рост костей и зубов – достаточно медленные процессы). Для преодоления вышеуказанных недостатков, в литературе рекомендуется работать с более концентрированными растворами искусственной ПКЧ [9–11], что, конечно, ухудшает степень приближения к природным процессам биоминерализации. Этот подход был использован и в данной работе: все эксперименты проведены с растворами искусственной ПКЧ, имеющей концентрацию на 400% выше по сравнению с ионной концентрацией естественной ПКЧ. Поскольку такие концентрированные растворы невозможно приготовить в одном сосуде (кристаллизация начинается в момент приготовления), мы разделяли кристаллизующиеся катионы (Ca^{2+} и Mg^{2+}) от кристаллизующихся анионов (HPO_4^{2-} и HCO_3^-) и готовили два раствора, один из которых (400% ПКЧ-Ca) содержал удвоенное количество катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} и совсем не содержал анионов HPO_4^{2-} и HCO_3^-, а другой (400% ПКЧ-PO_4), наоборот, содержал удвоенное количество анионов HPO_4^{2-} и HCO_3^- и совсем не содержал катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (таблица). После смешивания равных объемов 400% ПКЧ-Ca и 400% ПКЧ-PO_4, получался раствор, равный 400% ионной концентрации естественной ПКЧ.

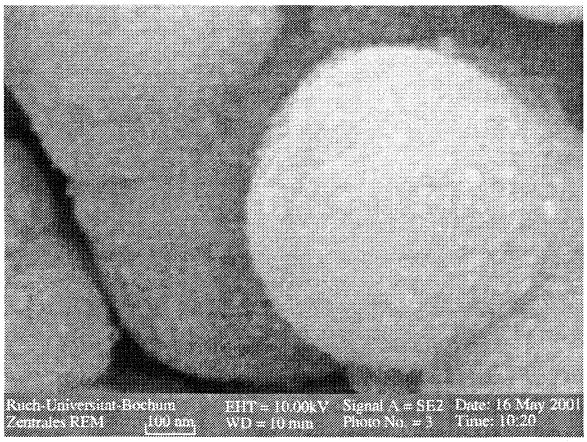
Чтобы исключить возможный рост бактерий во время экспериментов, ко всем растворам искусственной ПКЧ добавляли 0.1 г/л NaN_3. Лиофилизированный бычий сывороточный альбумин (БСА) был куплен по каталогу реактивов Sigma и использовался без каких-либо дополнительных мер очистки. БСА добавляли в оба раствора ПКЧ-Ca и ПКЧ-PO_4 в количествах 5, 20 или 80 г/л. Поскольку общее содержание белков в естественной ПКЧ составляет ~80 г/л [12], выбранные концентрации БСА соответствуют 6, 25 и 100% общего содержания белка в ПКЧ.

Эксперименты по кристаллизации проводились при температуре 37.0 ± 0.2°C и pH 7.35 ± 0.05 следующим образом. В разделенные предварительно взвешенной пористой мембраной (обеззоленная фильтровальная бумага марки "синяя лента") термостатированные сосуды заливали растворы ПКЧ-Ca и ПКЧ-PO_4 (либо без БСА, либо содержащие БСА). Сосуды закрывали крышками и оставляли под наблюдением компьютера на 7 суток. После этого, систему разбирали, мембрану извлекали, аккуратно промывали водой от избытка ПКЧ, сушили при температуре 37.0 ± 0.2°C до достижения постоянного веса и взвешивали. Далее, выпавшие на мембране кристаллы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА, D8 Advance, Bruker AXS), ИК-спектроскопии (1720X, Perkin Elmer) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, LEO 1530), снабженной приставкой для локального химического анализа (EDX-energy dispersive X-ray spectroscopy, ISIS; Link Analytical, Oxford Instruments) используя стандартные методики.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электронно-микроскопические фото полученных осадков представлены на рис. 2а (ПКЧ без добавления БСА) и 2б (ПКЧ с добавлением 20 г/л БСА). Легко заметить, что примесь БСА оказывает очень сильное влияние на внешний вид выпавших осадков. Обнаружено, что чем выше концентрация растворенного БСА, тем меньше размер выпавших кристаллов. Более того, оказалось, что осадки, выпавшие на разных сторонах пористой мембраны, имеют разную структуру, однако с ростом концентрации БСА эта разница постепенно нивелируется и исчезает при концентрации БСА 80 г/л. Детальный анализ зависимости внешнего вида выпавших осадков от конкретной стороны пористой мембраны не входил в основные цели проделанной работы, поэтому специальных экспериментов, направленных на объяснение этого феномена, не ставилось. В связи с этим, следует ограничиться лишь предположением, что обнаруженная разница в кристаллизации на разных сторонах пористой мембраны может быть вызвана, например, различиями в степени проникновения через нее катионов и анионов (например, благодаря сорбции ионов на поверхности, мембрана может нести электрический заряд, ко-

(а)



(б)

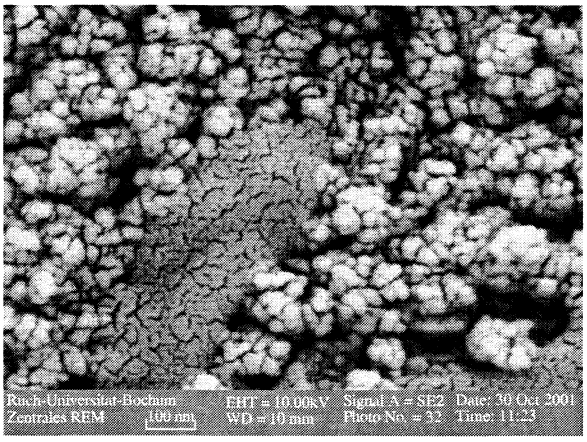


Рис. 2. Осадки, полученные на целлюлозной мембране из растворов ПКЧ: а – не содержащих растворенного БСА; б – содержащих 20 г/л растворенного БСА. Увеличение 100000. Масштабная линейка – 100 нм.

торый будет препятствовать диффузии ионов одного знака и способствовать диффузии ионов другого знака).

Химический состав выпавших осадков исследован методом EDX (рис. 3). Однозначно видно, что все осадки состоят из фосфатов кальция с примесью карбонатов (это следует из присутствующего пика углерода), что соответствует литературным данным [2–5]. Причем, с ростом концентрации растворенного БСА уменьшается интенсивность пиков неорганической фазы (Ca, P и O) и увеличивается интенсивность пика углерода (рис. 3), что можно объяснить сокристаллизацией фосфатов кальция и БСА. Следовательно, в присутствии растворенного БСА кристаллизуется композит (смесь) фосфатов кальция и БСА, причем с ростом концентрации растворенного БСА, содержание органической фазы возрастает, а неорганической – уменьшается. Пик золота (появившийся ввиду того, что на поверхность всех образцов был напылен тонкий слой золота для придания образцам электропроводящих свойств) является дополнительным подтверждением этого факта. Поскольку все образцы покрывали золотом абсолютно одинаково, то и слой золота является одинаковым. Энергии EDX сигнала от фосфора (2.01 кэВ) и одного из пиков золота (2.12 кэВ) очень близки и эти пики легко перекрываются. Поэтому, в образцах состоящих преимущественно из фосфатов кальция (в условиях, когда в ПКЧ либо вообще не было БСА, либо было растворено малое количество БСА), интенсивность пика фосфора была настолько велика, что он полностью поглощает относительно малоинтенсивный пик золота. Однако пик золота становится легко различим, если кристаллизация произошла из растворов ПКЧ содержащих большое количество растворенного БСА (рис. 3). Можно также отметить уменьшение интенсивности пика кальция в присутствии растворенного БСА. Следовательно, растворенный в ПКЧ БСА ингибирует кристаллизацию неорганической фазы.

О степени кристалличности или аморфности выпавших осадков можно судить по полученным рентгенограммам (рис. 4). К сожалению, ввиду наличия сильных дифракционных пиков целлюлозы (все рентгенограммы были сняты непосредственно с пористых мембран), только область $2\theta > 25$ град доступна для исследований; возможные пики при меньших углах полностью экранировались мощными пиками целлюлозы. Тем не менее, путем сравнения с рентгенограммой стехиометрического гидроксилапатита (химическая формула $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)) (рис. 4, внизу), можно заключить, что осадки имеют структуру плохо закристаллизованного (почти аморфного) гидроксилапатита. Причем с ростом концентрации растворенного БСА степень аморфности выпавших осадков возрастает, что проявляется в уменьшении интенсивности дифракционных пиков и увеличении их ширины. Следовательно, присутствующий в растворе БСА сильно влияет и на структуру выпадающих осадков.

Дополнительные сведения о составе и свойствах выпадающих осадков получены методом ИК-спектроскопии (рис. 5). Полученные спектры информируют о том, что даже из наиболее разбавленных по БСА растворах ПКЧ происходит сокристаллизация фосфатов кальция с БСА. Это видно из присутствия типичных полос поглощения БСА (полосы 2900, 1650 и в пределах от 1400 до 1570 $см^{-1}$) в спектрах фосфатов кальция. Однако, как видно из спектра осадка, выпавшего из ПКЧ не содержащей БСА (самый нижний спектр), полосы поглощения 1650 и в пределах от 1400 до 1570 $см^{-1}$ могут быть объяснены присутствием карбонатов [2, 3], которые входят в состав ПКЧ (таблица). К сожалению, данные ИК-спектроскопии не позволяют различить эти два возможных объяснения. Таким образом, о включе-

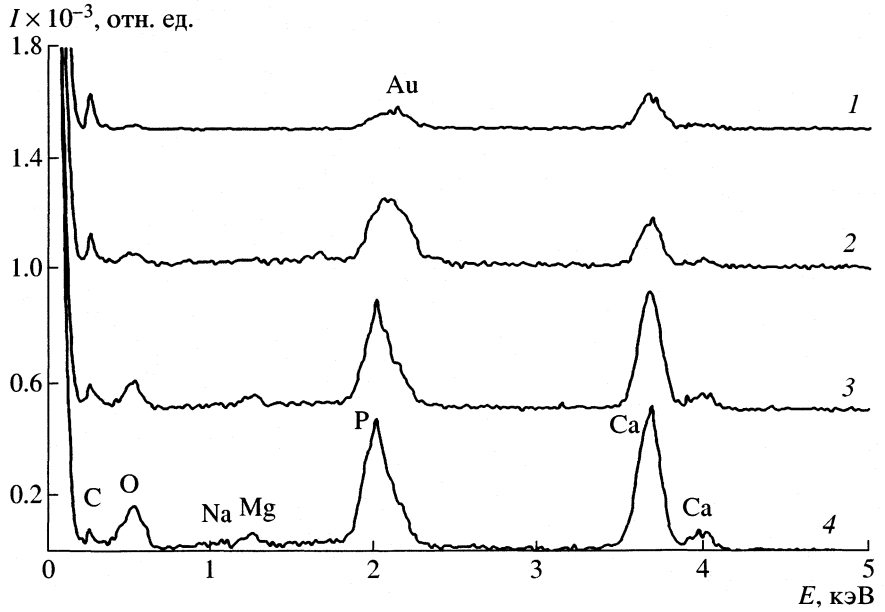


Рис. 3. Химический состав выпавших осадков из растворов ПКЧ, содержащих разные количества: 80 (*1*), 20 (*2*), 5 (*3*), 0 г/л (*4*) растворенного БСА по данным EDX; *I* – интенсивность, *E* – энергия. Отмечены пики основных элементов.

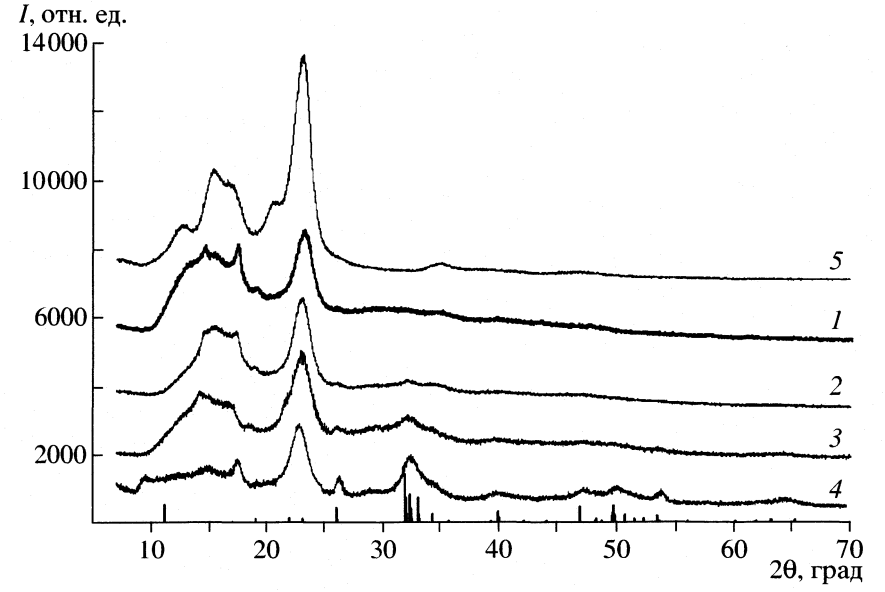


Рис. 4. Рентгенограммы выпавших осадков из растворов ПКЧ, содержащих разные количества растворенного БСА: 80 (*1*), 20 (*2*), 5 (*3*), 0 г/л (*4*). Для сравнения показана теоретическая рентгенограмма стехиометрического гидроксилапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (*4*) и рентгенограмма целлюлозной мембраны (*5*).

ниях БСА в твердую фазу осадков можно судить только по полосе поглощения 2900 $см^{-1}$. Тем не менее, основываясь на результатах, полученных другими методами, мы можем утверждать, что в присутствии растворенного БСА в ПКЧ происходит сокристаллизация органической и неорганической фаз, как это и происходит в природе (известно, что кости и зубы млекопитающих содержат до 30% органической фазы, главной из которых является белок коллаген [1]).

Таким образом, в предлагаемой работе изучено влияние недорогого и доступного белка на кристаллизацию фосфатов кальция из концентрированных растворов, моделирующих ПКЧ. Установлено, что во всех случаях из ПКЧ кристаллизуется смесь фосфатов и карбонатов кальция (точнее, нестехиометрический карбонат содержащий гидроксилапатит), что соответствует литературным данным. Обнаружено сильное влияние БСА на кристаллизацию, которое проявляет-

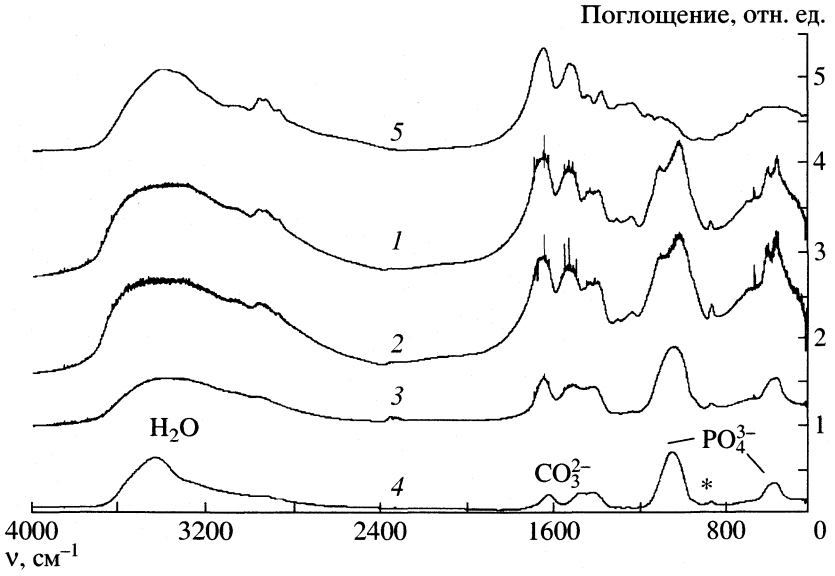


Рис. 5. ИК-спектры выпавших осадков из растворов ПКЧ, содержащих разные количества растворенного БСА: 80 (*1*), 20 (*2*), 5 (*3*), 0 г/л (*4*). Для сравнения показан спектр БСА (*5*). Полосы поглощения основных ионных групп отмечены. Полоса, отмеченная звездочкой, соответствует CO_3^{2-} или HPO_4^{2-} [2, 3].

ся в виде уменьшения степени кристалличности выпадающих осадков и выраженной сокристаллизации органической и неорганической фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lowenstam H.A., Weiner S.* On Biomineralization. N.Y.: Oxford University Press, 1989. 324 p.
2. *Le Geros R.Z.* Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine. Monographs in Oral Science. V. 15. Basel: S. Karger AG, 1991. 201 p.
3. *Elliott J.C.* Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. Studies in Inorganic Chemistry. V. 18. Amsterdam/London/N.Y./Tokyo: Elsevier, 1994. 394 p.
4. *Kokubo T., Kushitani H., Sakka S., Kitsugi T., Yamamuro T.* // J. Biomed. Mater. Res. 1990. V. 24. P. 721.
5. *Kim H.M., Miyazaki T., Kokubo T., Nakamura T.* / Ed. by S. Giannini, A. Moroni. Bioceramics 13, Bologna, 23–26 November 2000, Zurich: Trans Tech Publications, 2001. V. 192–195. P. 47.
6. *Дорожкин С.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 1948.
7. *Peters F., Epple M.* // Z. Kardiol. 2001. V. 90. Suppl. 3. P. III81.
8. *Peters F., Epple M.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2001. P. 3585.
9. *Varma H.K., Yokogawa Y., Espinosa F.F. et al.* // Biomaterials. 1999. V. 20. № 9. P. 879.
10. *Takadama H., Kim H.-M., Kokubo T., Nakamura T.* // J. Biomed. Mater. Res. 2001. V. 57. № 3. P. 441.
11. *Bigi A., Boanini E., Panzavolta S., Rover N.* // Biomacromolecules. 2000. V. 1. № 4. P. 752.
12. *Kupke I.R., Kather B., Zeugner S.* // Clin. Chim. Acta. 1981. V. 112. P. 177.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 943–947

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 532.546:539.217+542.8

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТРАНСПОРТНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ С ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МЕМБРАН

© 2004 г. Е. И. Школьников*, И. А. Родионова*, А. П. Солдатов*, А. Джулбе, В. В. Волков***

**Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва*

***CNRS, Institut Europeen des Membranes, University of Montpellier II, France*

E-mail: shkolnikov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 25.04.2003 г.

Для изучения морфологических и транспортных свойств композиционных керамических мембран использованы новые методы исследования, основанные на методе динамической десорбционной порометрии. Проанализирована взаимосвязь транспортной пористой структуры с гидродинамической проницаемостью мембран.

Одна из важнейших характеристик пористых материалов – размер пор. До настоящего времени ртутная порометрия и низкотемпературная адсорбция азота остаются самыми распространенными методами для изучения распределения пор по размерам в разнообразных пористых средах [1]. К числу информативных методов исследования микро- и ультрафильтрационных плоских мембран можно отнести также метод эталонной порометрии [2], который превосходит по своим возможностям упомянутые методы. Однако в случае композиционных мембран эти методы не столь эффективны по нескольким причинам [3]. Во-первых, по сравнению с объемом пор подложки в активном слое содержится малая доля пор; во-вторых, существует проблема идентификации пор активного слоя на фоне пор подложки, если их размеры близки, и, наконец, не представляется возможным выделить транспортные поры из всех пор активного слоя. В частности, классическими методами невозможно определить дефекты, соизмеримые с размерами транспортных пор, от которых, как известно, сильно зависит разделительная способность мембран.

В связи с этим сохраняет свою актуальность создание новых методов порометрии, которые были бы эффективны при исследовании мембран. Наиболее адекватным проблеме описания свойств мембран является метод пермпорометрии, позволяющий определять распределение транспортных пор по размерам [3–6]. Суть метода заключается в том, что измеряется поток через мембрану одного компонента (как правило, газа) при изменении относительного давления паров второго (жидкого) компонента, блокирующего часть пор мембран ниже определяемого этим давлением размера. Однако вследствие довольно большой технической сложности этот метод пока не получил широкого распространения.

Ранее был предложен метод динамической десорбционной порометрии (ДДП) [7, 8], позволяющий измерять распределение объемов пор по размерам в разнообразных пористых средах. Метод отличает чрезвычайная простота используемой аппаратуры, в частности, почти полное отсутствие специализированного оборудования, что делает возможным его применение практически в любой лаборатории.

В настоящей работе для изучения взаимосвязи морфологических и транспортных свойств композиционных керамических мембран использованы метод ДДП, а также основанный на нем новый метод кумулятивной проницаемости (КП) для изучения транспортных пор, в сочетании с измерением коэффициента гидродинамической проницаемости мембран при течении модельных жидкостей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали композиционные мембраны марки "TRUMEM" [9], в которых тонкопористый селективный слой из TiO_2 и ZrO_2 нанесен на пористую нержавеющую сталь с диаметром пор ~2 мкм. Диаметр образцов составлял 47 мм, общая толщина 200 мкм, толщина селективного слоя 20 мкм. Мембраны исследовали в исходном состоянии, а также после прогрева при 900°C в течение 1 ч в атмосфере гелия.

Для изучения транспортных свойств мембран измеряли скорость течения через них декана на установке, собранной по стандартной тупиковой схеме фильтрационных экспериментов (dead–end).

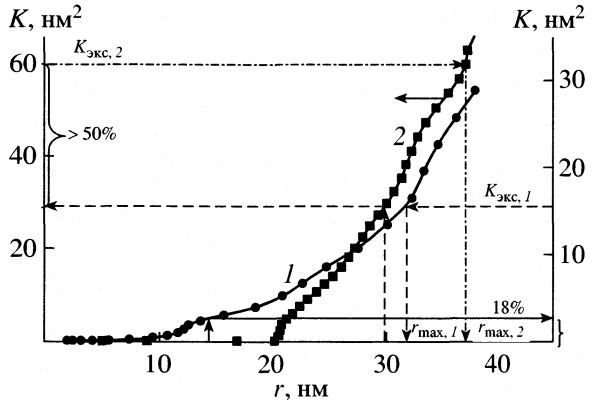


Рис. 1. Зависимости расчетных значений коэффициента гидродинамической проницаемости от верхнего предела интегрирования в уравнении (1); *1* – исходная мембрана; *2* – мембрана, прогретая 1 ч в гелии.

Для каждого образца мембраны измеряли зависимость величины объемного потока жидкости от перепада давления на мембране, из которой определяли коэффициент гидродинамической проницаемости $K_{экс}$ как тангенс угла наклона получаемой прямой в соответствующих координатах [10].

Для исследования пористой структуры был использован метод ДДП [8], который принадлежит к равновесным адсорбционно-структурным методам, но является динамическим по способу получения информации. Метод основан на анализе скорости квазиравновесной сушки (десорбции) рабочей жидкости из анализируемого образца, проводимой без нарушения равновесных условий между жидкостью и ее паром над образцом в измерительной ячейке. Измерения проводят при атмосферном давлении и температуре, немного выше комнатной, с помощью электронных или обычных аналитических весов. Следует отметить, что метод ДДП удобен для исследования тонкослойных и многослойных материалов, в частности, неорганических и полимерных ультрафильтрационных и нанопористых мембран любой конфигурации. Конечной информацией, получаемой в ДДП, являются изотермы десорбции, из которых можно рассчитать распределения объемов пор V по радиусам r (РПР).

При анализе взаимосвязи пористой структуры с транспортными характеристиками мембран необходимо было в полученных РПР в первую очередь отделить диапазон радиусов пор селективного слоя, который в соответствии с методикой получения мембраны должен приходиться на область самых малых пор. Для этого из кумулятивных РПР рассчитывали величину коэффициента гидродинамической проницаемости K, используя выражение [10]:

$$K = \frac{1}{8\tau V_c}\int_{V_{min}}^{V_{max}} r^2 dV = \frac{1}{8\tau V_c}\int_{r_{min}}^{r_{max}} r^2 \frac{dV}{dr} dr, \qquad (1)$$

где τ – извилистость, V_c – объем селективного слоя, значения V_{min} и V_{max} соответствуют предполагаемым границам области радиусов r_{min} и r_{max} транспортных пор в селективном слое. На рис. 1 для исследованных образцов мембран приведены полученные таким образом зависимости расчетной проницаемости от верхнего предела интегрирования. В [10] подробно обсуждалось, что основной вклад в величину проницаемости дает относительно небольшая доля наиболее крупных пор вследствие квадратичной зависимости K от r. Поэтому при интегрировании по уравнению (1) величина K сильно зависит от величины верхнего предела интегрирования и практически не зависит от нижнего предела. Таким образом, интегрируя от минимального измеренного радиуса пор, из условия $K = K_{экс}$ можно оценить радиус пор, соответствующий верхнему пределу интегрирования, который будет равен максимальному радиусу транспортных пор селективного слоя, при условии, что в области интегрирования отсутствуют нетранспортные поры. На рис. 1 отмечены значения $K_{экс}$ для исходной и прогретой мембраны и соответствующие им значения r_{max}.

Для более точного прямого определения диапазона радиусов транспортных пор был специально разработан метод кумулятивной проницаемости (КП). Принцип метода КП, который сходен с принципом пермпорометрии [4–6], заключается в измерении увеличения диффузионного потока компонента (пара или газа), проникающего через поры мембраны, предварительно насыщенной малолетучей жидкостью, при ступенчатом удалении последней из мембраны. В отличие от пермпорометрии в методе КП процесс удаления жидкости из мембраны пространственно отделен от процесса измерения диффузионного потока пара или газа через нее. Это существенно упрощает аппаратурную часть измерительной установки, так как не требуется поддерживать относительное давление пара конденсирующейся жидкости над мембраной. Другое существенное отличие от пермпорометрии – способ определения минимального радиуса пор, открытых для потока пара в произвольной точке. Эту величину находят по текущему значению объема нелетучей жидкости в мембране из кумулятивного РПР, независимо полученного для данной мембраны заранее.

Для метода КП природа используемого проникающего компонента, а также способ измерения его потока не имеют принципиального значения. В настоящей работе измеряли поток пара воды

через мембрану, предварительно полностью пропитанную пентадеканом, при ступенчатом удалении его из пор мембраны. Следует отметить, что вода не смешивается с пентадеканом, и поэтому может быть использована в качестве проникающего компонента. Измерительная ячейка представляла собой металлический стакан, в верхней части которого уплотнялась тестируемая мембрана. Ячейка находилась в термостате, из которого она извлекалась только на момент взвешивания. Внизу под мембраной в ячейку помещалась навеска (3–5 г) воды, что обеспечивало поддержание давления насыщенных паров воды под мембраной. Наружная поверхность мембраны в ячейке обдувалась сухим газом. Минимальная скорость обдува подбиралась специальными измерениями на сухой мембране (для которой скорость испарения воды максимальна), причем критерием являлось отсутствие зависимости скорости испарения от скорости обдува.

В этом случае можно принять, что парциальное давление паров воды над мембраной равно нулю, и его перепад на мембране постоянен и равен давлению насыщенных паров воды при температуре эксперимента (23°C). В случае частично насыщенной мембраны скорость испарения воды через мембрану меньше, чем для сухой, и данное условие будет, очевидно, выполняться с большей точностью. Поток воды определяли по разности масс измерительной ячейки до и после испарения воды из ячейки за определенное время.

Несмотря на то, что под мембраной находятся насыщенные водяные пары, их капиллярная конденсация была маловероятна по нескольким причинам. Во-первых, вследствие гидрофобности поверхности пор, покрытых пленкой пентадекана, адсорбция воды в них затруднена. Во-вторых, даже если бы адсорбция воды имела бы место, размер пор в исследуемых образцах слишком большой (>10 нм), чтобы в них могла произойти капиллярная конденсация за время измерения одной точки экспериментальной кривой (~10 мин). По полученным точкам строили кумулятивную кривую распределения потока пара воды J от объема пентадекана, численно равного текущему объему пор на кумулятивном РПР.

Полученные кумулятивные кривые для потока воды вместе с соответствующими им кумулятивными РПР приведены на рис. 2. Оценка относительной погрешности определения J дала величину от 20% в области минимальных и до 2% в области максимальных величин потока пара воды. Сплошными линиями со стрелками на рис. 2 схематически изображена методика нахождения зависимости J от r. Количественной характеристикой распределения транспортных пор по размерам служит распределение dJ/dr от r. Величина dJ/dr пропорциональна величине $r^m(dn/dr)$, где n – число пор на единицу габаритной поверхности мембран. Показатель степени m зависит от режима течения в пористой среде: для не осложненных режимов течения – пуазейлевского и кнудсеновского – он равен 4 и 3 соответственно.

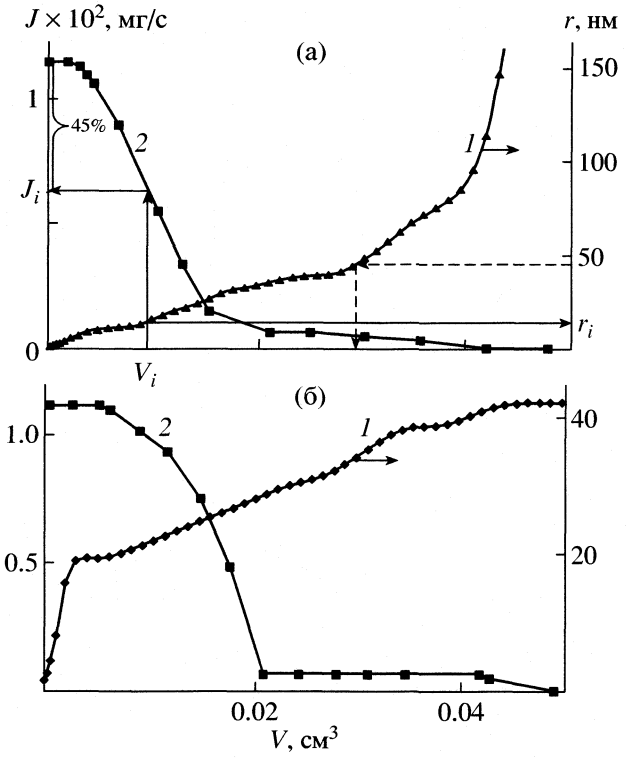


Рис. 2. Кумулятивные распределения объемов пор по радиусам (*1*) и потока водяного пара по объему заполненных пор (*2*) для исходной мембраны (а) и прогретой 1 ч в гелии (б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительные измерения показали, что РПР образцов, взятых с различных мест одной и той же исходной мембраны, хорошо воспроизводятся. Поэтому выводы о пористой структуре исходной мембраны были сделаны на основании нескольких измерений. Как следует из рис. 2а и 3а, в области радиусов пор менее 45 нм (соответствует ~2/3 от измеренного объема пор) существует несколько групп пор (пиков на рис. 3а). Определить принадлежность самого правого пика на кривой *1* вблизи 40 нм подложке или селективному слою без привлечения дополнительных методов исследования было бы затруднительно, так как, с одной стороны, радиус данного пика более чем на порядок ниже радиуса основных пор подложки (~1 мкм), а, с другой стороны, объем всех пор с $r < 45$ нм, включающий данный пик, близок к общему объему селективного слоя, и с этой точки зрения данный пик не может принадлежать селективному слою.

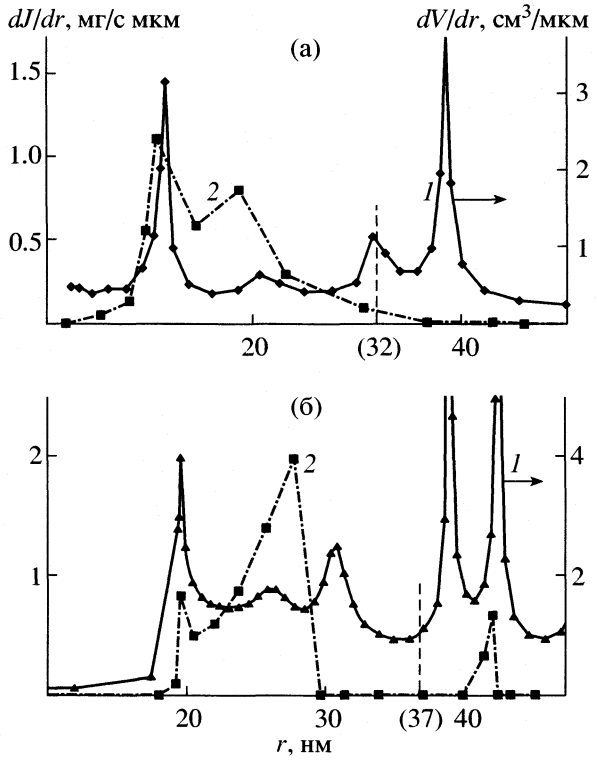


Рис. 3. Распределения всех пор (*1*) и транспортных пор (*2*) по радиусам для исходной мембраны (а) и прогретой 1 ч в гелии (б).

Верхний предел интегрирования по уравнению (1), отмеченный на рис. 3а вертикальной чертой, составляет 32 нм. Диапазон радиусов транспортных пор, полученный методом КП, как следует из кривой *2* на рис. 3а, ограничен сверху значением 36 нм. Таким образом, данный пик не принадлежит селективному слою. Сравнение граничных радиусов позволяет заключить, что метод расчета проницаемости дает качественно верную оценку верхней границы транспортных пор. Тот факт, что она несколько ниже реальной границы, свидетельствует о присутствии в пределах интегрирования некоторого объема нетранспортных пор.

На основании размера пор можно сделать вывод, что пик в диапазоне 30–35 нм соответствует, скорее всего, селективному слою, но, как следует из сопоставления кривых *1* и *2*, на указанную зону приходится ничтожная доля транспортных пор. Отсюда следует, что в этой зоне почти все поры либо тупиковые, либо, что более вероятно, будучи сквозными, они почти не имеют прямого выхода на поверхность мембраны. Выход осуществляется через более мелкие активные или транспортные поры. Имея радиус, значительно превышающий средний радиус активных пор, большинство пор в диапазоне 30–35 нм не лимитируют транспорт жидкости и поэтому не являются транспортными. Это согласуется с приведенной выше причиной расхождения граничных значений радиусов, полученных разными методами. Основной диапазон активных пор, как следует из кривой *2* на рис. 3а, приходится на область менее 30 нм (хотя незначительное количество транспортных пор доходит до радиуса ~36 нм). Как видно из рис. 3а, оба РПР в этой области имеют бимодальный характер, что, возможно, объясняется наличием двух структурообразующих компонентов в мембране (TiO_2 и ZrO_2). Из сопоставления обоих РПР также следует, что в пределах основного диапазона радиусов активных пор отличие РПР друг от друга отражает повышение вклада в транспортные свойства пор с большими радиусами.

В то же время, как следует из сопоставления рис. 1, 2а и 3а, распределение транспортных пор, полученное из диффузионных измерений (по водяному пару), характеризует, главным образом, диапазон их радиусов, но не вклад в гидродинамическую проницаемость, полученную из данных по течению жидкости (декана), подчиняющемуся закону Дарси. Вклад в гидродинамическую проницаемость разных групп пор удобнее находить из распределения объемов пор по размерам, используя уравнение (1). В частности на диапазон радиусов самого левого пика на рис. 3а (<14 нм) приходится ~45% от максимального потока J (см. рис. 2а), в то время как вклад данных пор в гидродинамическую проницаемость не превышает 18% (см. рис. 1). Эти расхождения являются следствием различий в режимах течения. Для более строгого количественного анализа данных различий необходимо было бы определение реального режима течения пара в пористой композиционной мембране в условиях эксперимента, что не входило в задачу данной работы. Тем не менее, полученный результат качественно хорошо согласуется с выводом работы [10], из которой следует, что основной вклад в проницаемость вносит небольшая доля наиболее крупных пор. Таким образом, при хорошей сходимости результатов данные, полученные разными методами, дополняют друг друга и тем самым повышают информативность каждого из методов.

С целью изучения возможных методов модификации свойств мембраны представляло интерес оценить влияние прогрева на пористую структуру и гидродинамическую проницаемость исследуемых мембран. Для этого образец исходной мембраны выдерживали в течение 1 ч при 900°C в инертной атмосфере (гелий). Это привело к резкому возрастанию проницаемости (от 15 $нм^2$ для исходной мембраны до 60 $нм^2$), что свидетельствует о сильном изменении пористой структуры и подтверждается сопоставлением рис. 3а и 3б. На основании значения верхнего предела интегрирования в уравнении (1) (обозначенного на рис. 3б вертикальной линией) можно было бы предположить, что поры в области радиусов от ~30 до 37 нм

являются активными. Однако этот вывод не согласуется с тем, что в этой области отсутствуют транспортные поры согласно методу КП (кривая *2*).

С другой стороны, видно, что на обоих РПР в области пор более 40 нм под воздействием температуры появились новые пики, отсутствовавшие в исходной мембране. Как следует из кривой *2*, некоторые из этих пор активны. По-видимому, вследствие появления этих существенно более крупных пор и возросла главным образом гидродинамическая проницаемость. Механизм этого эффекта, как уже отмечалось, подробно обсуждался в [10]. В данном случае эти поры можно рассматривать как дефекты пористой структуры. Идентифицировать их только с помощью ДДП без метода КП, очевидно, не представляется возможным, поскольку в полученном распределении объемов пор невозможно провести разделение пор на активные и неактивные. Вклад дефектов в проницаемость можно оценить как разность между экспериментальным и расчетным (в диапазоне до 30 нм) значением проницаемости. Определенный таким образом вклад дефектов в проницаемость превышает 50% от общего значения (см. рис. 1).

Другой интересной особенностью мембраны, прогретой в течение 1 ч в атмосфере гелия, по сравнению с исходной является исчезновение пор с радиусом менее 18 нм. "Перемещение" этих пор в область более крупных радиусов остается непонятным без привлечения дополнительных данных о процессах структурообразования в исследованных мембранах. В целом, полученные результаты свидетельствуют о том, что прогрев при 900°С оказывает очень сильное воздействие на пористую структуру мембран "TRUMEM".

Таким образом, из проведенного анализа экспериментальных результатов следует, что использование равновесного (ДДП) и кинетического (КП) методов в совокупности с данными о гидродинамической проницаемости (метод расчетной проницаемости) ультрафильтрационных композитных мембран позволяет получать более полное представление об их транспортной пористой структуре. Вследствие присущих им ограничений каждый из указанных методов по отдельности не может дать в ряде случаев адекватной картины о строении пористой структуры таких сложных объектов как композитные мембраны.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS Foundation (грант № 99-01744).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Н.: Наука, 1999. 460 с.
2. *Вольфкович Ю.М., Багоцкий В.С., Сосенкин В.Е., Школьников Е.И.* // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 11. С. 1620.
3. *Julbe A., Ramsay J.D.F.* // Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology. Membrane Science and Technology. Series 4. / Ed. by A.J. Burggraaf, L. Cot. Amsterdam: (NL): Elsevier, 1996. Ch. 4. P. 67–118.
4. *Ермакова Т.П., Соболев В.Д., Хадхане Н.Э. и др.* // Коллоидн. журн. 1977. Т. 39. № 4. С. 755.
5. *Cuperus F.P., Bargeman D., Smolders C.A.* // J. Membrabne Sci. 1992. V. 71. P. 57.
6. *Toshinori Tsuru, Tomoya Hino, Tomohisa Yoshika, Masashi Asaeda* // Ibid. 2001. V. 186. P. 257.
7. *Школьников Е.И., Елкина И.Б., Волков В.В.* Патент РФ № 2096073, 1999.
8. *Школьников Е.И., Волков В.В.* // Докл. РАН. 2001. Т. 378. № 4. С. 507.
9. *Trusov L.* // An Intern. Newsletter. Membrane Technology. 2000. № 128. P. 10.
10. *Школьников Е.И., Ковтунов С.Н., Волков В.В.* // Коллоидн. журн. 1996. Т. 58. № 4. С. 553.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 948–954

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.15

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ ФОРМАЛЬНОЙ КИНЕТИКИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В СРЕДЕ С ЛОВУШКАМИ И ФЛУКТУАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ, РАССЧИТАННЫХ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

© 2004 г. **В. Л. Клочихин*, **, И. В. Посошков*, С. Г. Лакеев*, С. Ф. Тимашев***

**Государственный нучный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва*

***Центр науки и высоких технологий "Очаково", Москва*

Поступила в редакцию 18.06.2003 г.

В трехмерной решеточной модели среды методом Монте-Карло проведено моделирование случайных блужданий, захвата и высвобождения частиц из ловушек, получены временные ряды распределения частиц по узлам разной природы. Определены ключевые параметры кинетики установления равновесия заселенности проводящей подсистемы узлов и ловушек в зависимости от энергии ловушек и соотношения концентраций ловушек и частиц. Одновременно с этим произведено спектральное исследование флуктуаций концентрации подвижных частиц после установления динамического равновесия в системе, получены основные параметры спектра мощности и структурной функции второго порядка. Исследована корреляция между кинетическими и флуктуационными характеристиками системы. Показано, что спектральный параметр – время потери памяти в системе совпадает с постоянной времени макроскопической кинетики установления равновесия. Предложено теоретическое описание полученных экспериментальных результатов. Отмечено, что в дополнение к обычным методам исследования кинетики неравновесных процессов полезным дополнением является спектральный анализ ее флуктуаций после наступления стационарного режима, с помощью которого важнейшие кинетические характеристики системы можно определить на основе наблюдения за флуктуационным поведением системы.

При проведении физико-химических экспериментов измеряемые кинетические зависимости содержат регулярную и флуктуационную составляющую, которую обычно связывают с неконтролируемыми внешними воздействиями и поэтому избавляются от нее путем разного типа усреднений. Однако в таком "шумовом" сигнале может содержаться информационная составляющая, обусловленная нелинейными взаимосвязями, реализующимися в исследуемой системе [1, 2]. В связи с этим возникает ряд задач, связанных с исследованием временной динамики физико-химических систем – анализа временных рядов хаотически изменяющихся динамических переменных $V(t)$ (t – время), характеризующих состояние и эволюцию этих систем, с целью извлечения соответствующей информации. Эти задачи можно эффективно решить, используя методы компьютерного моделирования, в частности, метод Монте-Карло, когда задается механизм исследуемого процесса, и в результате расчетов при различных временах дискретизации получаются временные реализации (временные ряды) эволюционной динамики рассматриваемой системы. В предыдущих работах авторов с помощью данного подхода были исследованы классические задачи генерации–рекомбинации [3] и стохастической модели Изинга [4]. В частности, показано, что из анализа флуктуационного поведения системы в квазистационарном режиме можно извлечь такие фундаментальные характеристики системы, как бимолекулярную константу скорости рекомбинации и параметр спин-спинового взаимодействия, динамику пространственной неоднородности реагирующих частиц в химической кинетике и спинов разной ориентации в спиновых системах.

В настоящей работе мы рассмотрим еще одну модельную задачу – флуктуационную динамику частиц в среде с ловушками, которая может представлять интерес для описания явлений радиационной электропроводности в полимерах, в которых генерируются радиационные дефекты, а также при исследовании релаксационных процессов в полупроводниках. Для анализа хаотической динамики рассчитываемых временных рядов был использован метод фликкер-шумовой спектроскопии (FNS–flicker-noise spectroscopy) [5–8]. Сущность FNS-подхода состоит в придании информационной значимости нерегулярностям анализируемых динамических переменных $V(t)$ – всплескам, скачкам, изломам производных различных порядков на каждом пространственно-временном

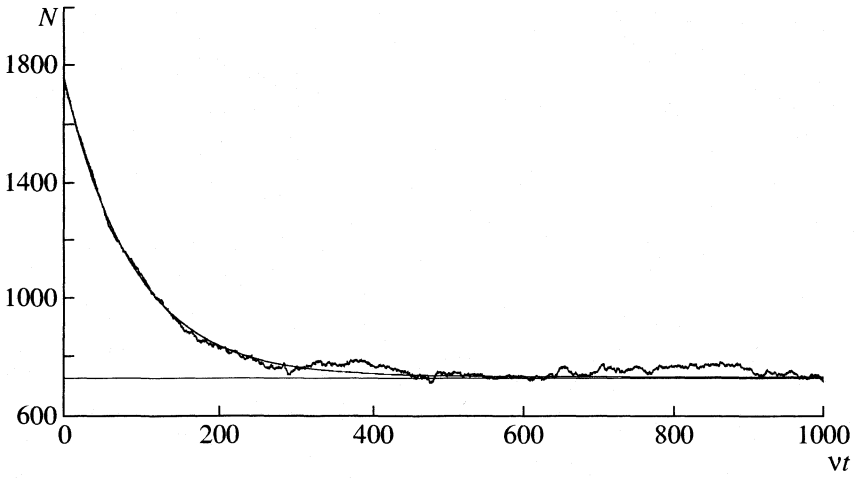


Рис. 1. Временная зависимость числа подвижных частиц N. Концентрация ловушек –1%, глубина ловушек – $5k_BT$.

уровне иерархической организации исследуемых систем. Для описания совокупных свойств каждого из типов нерегулярностей предлагается анализировать спектры мощности $S(f)$

$$S(f) = \left| \int_{-T/2}^{T/2} \langle V(t)V(t+t_1)\rangle \exp(2\pi i f t_1) dt_1 \right|, \quad (1)$$

где знак осреднения $\langle(\ldots)\rangle$ следует понимать как

$$\langle(\ldots)\rangle = \frac{1}{T}\int_{-T/2}^{T/2}(\ldots)dt,$$

и переходные разностные моменты ("переходные структурные функции") $\Phi^{(p)}(\tau)$ порядка p($p = 1, 2, 3, \ldots$)

$$\Phi^{(p)}(\tau) = \langle [V(t) - V(t+\tau)]^p \rangle, \quad (2)$$

где τ – параметр задержки. При этом в формирование зависимостей $\Phi^{(p)}(\tau)$ вносят основной вклад нерегулярности типа скачков динамической переменной $V(t)$, а в формирование $S(f)$ – и скачки, и всплески (выбросы) хаотических серий $V(t)$.

"Паспортные параметры", извлекаемые из анализа зависимостей $S(f)$ и $\Phi^{(p)}(\tau)$, построенных на основе временных рядов $V(t)$, имеют смысл *времен корреляции и параметров, характеризующих потерю "памяти"* (корреляционных связей).

Описание модели

В качестве базовой модели, на которой будет разыгрываться методом Монте-Карло эволюция пространственно-временного и энергетического распределения частиц, рассматриваем систему узлов трехмерного куба (объемом V) $101 \times 101 \times 101$. Регистрируется динамика изменения концентрации "подвижных" частиц, которые могут мигрировать, захватываться размещенными на части узлов (случайным образом с заданной концентрацией) ловушками и термически выбрасываться из ловушек. Полагаем, что вероятность в единицу времени перескоков подвижных частиц в смежные узлы определяется частотой ν. В дальнейшем будем рассматривать ν^{-1} в качестве единицы времени. Полагаем, что все ловушки характеризуются одним и тем же энергетическим параметром – глубиной потенциальной ямы E, определяющей при абсолютной температуре T вероятность активационного выброса частицы из ловушки в один из соседних с ней шести узлов с вероятностью $w = \nu\exp(-\varepsilon)$, где $\varepsilon = E/k_BT$, и считать, что безразмерная общая концентрация частиц $n_0 = N_0/V$ (N_0 – общее число частиц) много меньше концентрации ловушек c_t, т.е. заселенность ловушек много меньше единицы. При компьютерном моделировании сначала разыгрывается вариант случайного пространственного распределения ловушек, а затем – пространственного начального распределения заданного числа подвижных частиц. Затем "включается" перебор возможностей для их случайных блужданий по решетке с введением циклических граничных условий: после выхода за границы куба частица появляется на противоположной грани.

Проведены расчеты эволюции системы при различных относительных концентрациях ловушек $c_t = 0.0001, 0.001, 0.01, 0.01, 0.03, 0.1$ и энергетических параметрах $\varepsilon = 1, 3, 5, 10$. Для примера на рис. 1 приведены вычисленные при $c_t = 0.01$ и $\varepsilon = 5$ расчетные зависимости для числа $N(t)$ подвижных частиц. Поскольку первоначальное пространственное распределение ловушек было случайным, т.е. неравновесным (из-за "энергетической" неэквивалентности локализованных на ловушках и подвижных частиц), на кинетической кривой присутствует релаксационный участок, отражающий

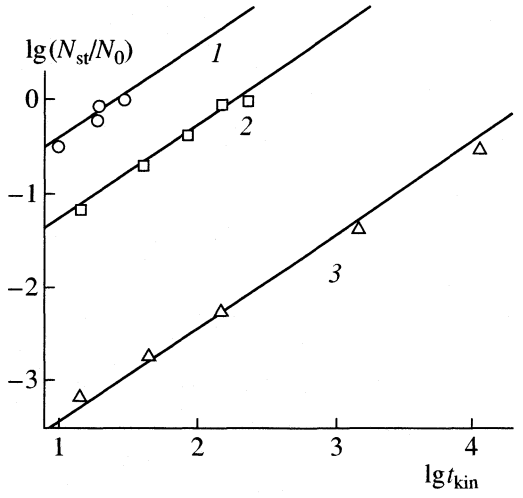


Рис. 2. Корреляция между экспериментальными значениями соотношения N_{st}/N_0 и постоянной времени t_{kin}. Сплошными прямыми изображены зависимости (*7*) при $k = 0.8\nu\exp(-E/k_BT)$; $E/k_BT = 3$ (*1*), 5 (*2*), 10 (*3*).

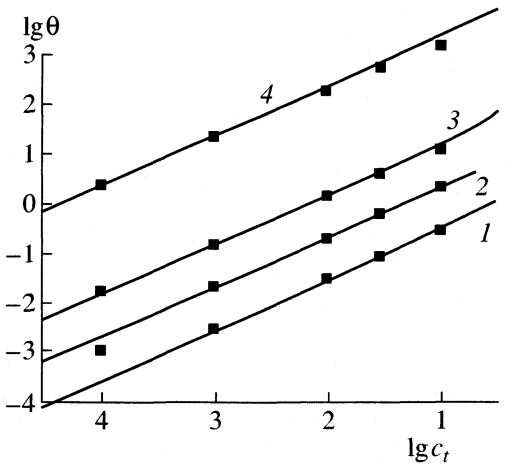


Рис. 3. Корреляция между экспериментальными значениями (точки) глубины релаксации $\theta = N_0/N_{st} - 1$ и концентрацией ловушек c_t и их энергией E/k_BT; $(N_0/N_{st}) - 1 = c_t/(1 - c_t)\exp(E/k_BT)$. Сплошными кривыми изображены зависимости $\theta = c_t\exp(E/k_BT)$; $E/k_BT = 1$ (*1*), 3 (*2*), 5 (*3*), 10 (*4*).

динамику изменения числа подвижных частиц при установлении соответствующего равновесного значения N_{st}, после чего наблюдались случайные флуктуации числа подвижных частиц около среднего значения.

Регулярная кинетика релаксации в рамках формальной схемы

Представим кинетику рассматриваемого процесса в рамках формальной схемы. Введем вместо общего числа $N(t)$ подвижных частиц в системе их концентрацию $n_c = N/V$, концентрацию $n_t = (N_0 - N)/V$ частиц, локализованных на ловушках, и среднюю концентрацию c_t самих ловушек. Суммарная концентрация свободных и захваченных частиц равна начальной концентрации частиц, инжектированных в систему

$$n_0 = n_t + n_c = \text{const}. \qquad (3)$$

Тогда может быть записано следующее уравнение формальной кинетики

$$dn_c/dt = kn_t - k_p n_c c_t, \qquad (4)$$

где k – константа скорости высвобождения частицы из ловушки с образованием подвижной частицы, k_p – константа бимолекулярного захвата частицы ловушкой. Из (3) и (4) следует уравнение

$$dn_c/dt + (k + k_p c_t)n_c = kn_0, \quad n_c(0) = n_0 \qquad (5)$$

разрешая которое, получаем

$$n_c(t) = n_c^{st} + (n_0 - n_c^{st})\exp(-t/t_{kin}), \qquad (6)$$

где

$$n_c^{st} = kn_0 t_{kin}, \quad t_{kin} = [k + k_p c_t]^{-1}. \qquad (7)$$

Зависимости динамики рассматриваемого процесса, полученные по методу Монте-Карло при различных значениях параметров c_t и ε, сопоставлены с кинетическими закономерностями (6), (7). Показано (см. рис. 2), что простые соотношения (6), (7) достаточно адекватно описывают усредненный релаксационный процесс. При этом для константы скорости k высвобождения захваченных частиц из ловушек, было найдено ее "экспериментальное" значение, если под экспериментом понимать расчет динамики процесса по методу Монте-Карло

$$k = 0.8\nu\exp(-\varepsilon). \qquad (8)$$

Заметим здесь, что эффективная константа скорости высвобождения частицы из ловушки оказывается несколько меньшей, нежели вероятность в единицу времени прыжка частицы из ловушки на один из соседних узлов, определяемая как $w = \nu\exp(-\varepsilon)$. Это связано с тем, что прыжок частицы из ловушки еще не означает необратимого выхода из нее, поскольку частица, оказавшись в "подвижном" состоянии на соседнем узле, при первом же перемещении с вероятностью 1/6 вновь может оказаться захваченной той же ловушкой.

В полном согласии с "машинным" экспериментом (см. рис. 3) находится также концентрационная зависимость от c_t для вводимой характеристики кинетики – "глубины релаксации" θ

$$\theta = (n_0/n_c^{st}) - 1 = k_p c_t/k \equiv Kc_t, \qquad (9)$$

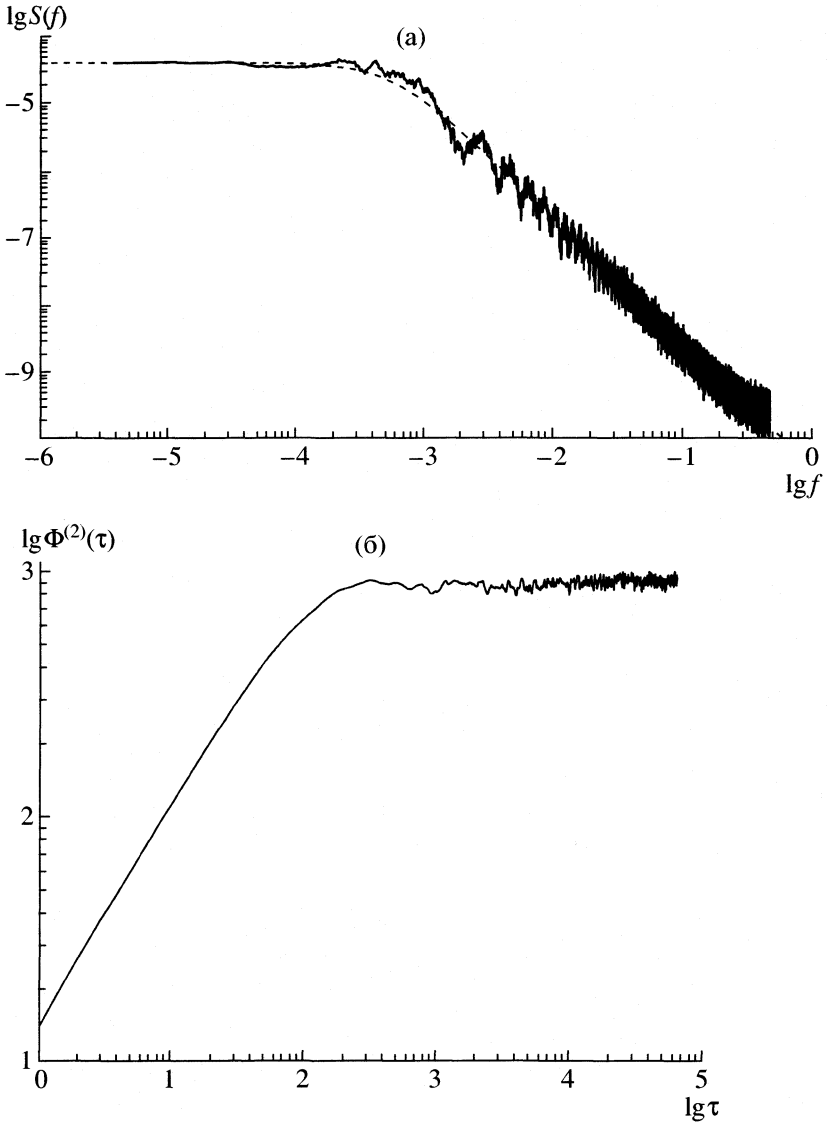


Рис. 4. Спектр мощности флуктуаций (сплошная линия), его аппроксимация (пунктир) (а) и структурная функция второго порядка (б) для временного ряда числа частиц $N(t)$ в стационарном режиме системы с 1% ловушек и энергией $E/k_BT = 5$.

где $K = k_p/k$ – константа равновесия, определяющая отношение равновесных концентраций подвижных и локализованных частиц. Из сопоставления "экспериментальных" зависимостей с (9) находим значения константы равновесия K и константы скорости рекомбинации k_p в единицах ν^{-1}

$$K = k_p/k = (1 - c_t)^{-1}\exp(\varepsilon),$$
$$k_p = 0.8\nu(1 - c_t)^{-1}. \qquad (10)$$

Линейная зависимость (10) подтверждается результатами машинного эксперимента, приведенными на рис. 3. Из совпадения экспериментальных данных и кривой, построенной по формулам (9), (10) следует, что константа равновесия, полученная из данных компьютерного эксперимента, действительно совпадает с теоретическим значением (10).

Флуктуационный анализ динамики системы

В процессе моделирования методом Монте-Карло кинетики обмена частиц между зоной проводимости и ловушками фиксировались временные ряды количества частиц в зоне проводимости $N(t)$. После установления стационарного режима из этих рядов были получены спектры мощности и структурные функции второго порядка (см. рис. 4). Для того, чтобы точнее определить характерные

Экспериментальные параметры, полученные методом Монте-Карло

c_t	Кинетические параметры			Спектральные шумовые параметры				
	N_0	N_{st}	t_{kin}	S_0	p	β	f_{mem}	t_{mem}
				$E/k_BT = 1$				
9.71×10^{-5}	1700	1698		–	3.3×10^{-9}	2	–	–
9.71×10^{-4}	1800	1795		–	4×10^{-9}	1.98	–	–
0.010	1800	1750	3.8	–	3×10^{-8}	1.98	–	–
0.029	2500	2315	3.8	–	1×10^{-8}	1.9	–	–
0.097	2000	1566	3.8	–	9×10^{-9}	1.75	0.045	3.5
0.019	–	–	–	6×10^{-6}	2×10^{-8}	1.8	0.042	3.8
0.029	–	–	–	1.1×10^{-5}	4×10^{-8}	1.8	0.044	3.6
0.049	–	–	–	1.2×10^{-5}	4×10^{-8}	1.8	0.042	3.8
9.71×10^{-4}	1800	1765	30	6×10^{-6}	–	1.75	0.006	26.5
0.010	1800	1505	20	3.5×10^{-5}	–	1.8	0.008	19.9
0.029	2500	1568	19	1×10^{-4}	–	1.8	0.009	17.7
0.097	2300	755	10	4×10^{-5}	–	1.8	0.015	10.6
				$E/k_BT = 5$				
9.71×10^{-5}	1700	1673	227	–	3.1×10^{-9}	2		–
9.71×10^{-4}	1800	1570	150	3×10^{-5}	7×10^{-11}	1.9	0.0011	146.0
0.010	1780	733	82.6	4.5×10^{-5}	2.7×10^{-10}	1.9	0.0018	88.9
0.029	2500	490	40	1.7×10^{-5}	–	1.85	0.0036	44.2
0.097	2100	143	14.5	1.8×10^{-6}	5×10^{-10}	1.84	0.017	9.4
				$E/k_BT = 10$				
9.71×10^{-5}	1700	510	11240	1×10^{8}	5×10^{-10}	1.98	–	–
9.71×10^{-4}	1800	75	1448	0.07	1.3×10^{-10}	1.94	1.035×10^{-4}	1537.7
0.010	1800	9.5	145	1×10^{-5}	3×10^{-12}	1.85	9×10^{-4}	176.9
0.029	2500	4.5	45	2×10^{-7}	3.8×10^{-12}	1.88	0.00308	51.7
0.097	2300	1.5	14.3	1.4×10^{-8}	3.5×10^{-12}	1.88	0.0121	13.2

параметры этого спектра, использовалось сглаживание по 20 точкам и интерполяция по зависимости (11), результат которой также изображен на рис. 4.

Типичный вид полученного спектрального распределения (1) аналогичен "дробовому шуму", его мы аппроксимировали [4] формулой

$$S(f) = S_0/(1 + (f/f_{mem})^{\beta}) \qquad (11)$$

определяющей временной закон релаксации леви-типа [9]

$$\langle N(\tau)N(\tau + t)\rangle \sim \exp[-A(t/t_{mem})^{\beta-1}]. \qquad (12)$$

Данные спектры характеризуются с помощью следующих основных параметров – низкочастотный предел спектра мощности S_0 (горизонтальная прямая на рис. 4), наклон спектральной зависимости в высокочастотной области (фликкер-шум) $S(f) = pf^{-\beta}$ (наклонная прямая).

Аппроксимация по (11) дает также возможность получить важнейшую спектральную характеристику – характерную частоту f_{mem} потери памяти системы. Из структурной функции второго порядка (2) также получены параметры f_{mem}, совпадающие, в пределах ошибки, со значениями, определенными из спектров мощности.

Данной процедуре подвергнуты временные ряды числа частиц в зоне проводимости для всех рассмотренных случаев концентраций и глубин ловушек. Результаты спектрального исследования временных рядов приведены в таблице.

Рассчитаны также значения характерного времени потери памяти системы

$$t_{mem} = (2\pi f_{mem})^{-1}, \qquad (13)$$

которые также приведены в таблице.

Поскольку низкочастотный предел спектральной функции зависит от нормировки, числа разыгранных частиц, то можно ожидать, что фунда-

ментальными шумовыми параметрами, которые должны коррелировать с макрокинетическими, является частота f_{mem} и соответствующее ей время (13) потери памяти в системе. Значение наклона во всех случаях оказалось одного порядка величины, близкое к 2, что соответствует экспоненциальному закону релаксации флуктуаций. В то же время параметр времени потери памяти системы наиболее сильно зависел от параметров системы, поэтому мы его рассматривали как основной флуктуационный параметр, отражающий свойства системы.

Обсуждение результатов

Первое, что следует отметить, это что ход начальной релаксации концентрации подвижных частиц, не захваченных ловушками, к стационарному значению (см. рис. 1) хорошо описывается одноэкспоненциальной зависимостью, при том, что приведенные в таблице константы релаксации t_{kin} меняются на много порядков для различных рассмотренных нами концентраций c_t и энергии E ловушек. Между экспериментальными значениями параметра N_{st}/N_0 и постоянной времени t_{kin} также наблюдается четкая корреляция (см. рис. 2).

Зависимость глубины релаксации $\theta = (N_0/N_{st}) - 1$ от концентрации ловушек c_t хорошо подчиняется термодинамическим соотношениям (см. рис. 3). Для нас особый интерес представляет поиск возможной корреляции между кинетическим параметром – постоянной времени релаксации t_{kin} и ее флуктуационным аналогом – временем потери памяти системы t_{mem} [4], первый из которых определяется по начальному релаксационному участку кривой (см. рис. 2), а второй вычисляется из спектральных характеристик шума стационарного участка этой кривой. Оказалось, что корреляция между этими величинами самая непосредственная (рис. 5),– они совпадают!

Сплошными кривыми на рис. 5 изображены результаты расчета времени релаксации в соответствии с формальной кинетикой

$$t_{kin} = [k(1 + Kc_t)]^{-1}, \qquad (14)$$

где параметры k и K взяты из (8) и (10). Совпадение теоретической зависимости (14), экспериментальных значений t_{kin} и флуктуационного параметра шума сигнала t_{mem} подтверждает правильность сделанных предположений.

Отсюда, в частности, следует принципиальный вывод о том, что фундаментальные кинетические характеристики системы можно определить, даже не имея возможности постановки кинетического эксперимента, – только на основе наблюдения за флуктуационным поведением системы.

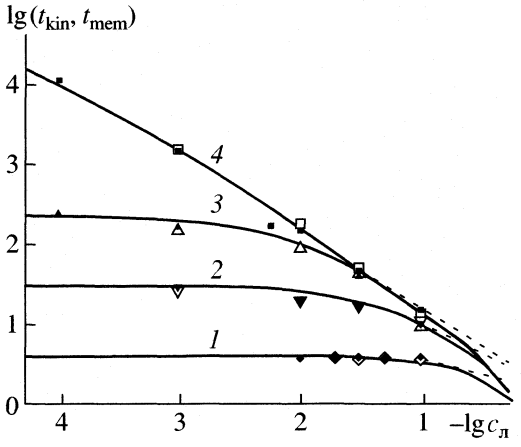


Рис. 5. Зависимости кинетического параметра – времени релаксации заселенности зоны проводимости t_{kin} (заполненные точки) и спектрального параметра – времени потери памяти t_{mem} (незаполненные точки) от концентраций ловушек при различных значениях их энергий: E = 1 (*1*), 3 (*2*), 5 (*3*), 10 (*4*). Сплошные кривые – теоретическая зависимость (14).

Таким образом, на решеточной модели среды методом Монте-Карло проведен машинный эксперимент – моделирование случайных блужданий и захват частиц на ловушках различной энергии и концентрации. Определены ключевые параметры макроскопической кинетики установления статистического равновесия – соотношения заселенности проводящей подсистемы узлов и ловушек, постоянной времени установления динамического равновесия. Одновременно с этим произведено спектральное исследование флуктуаций концентрации подвижных частиц после установления динамического равновесия в системе, получены основные параметры спектра мощности – низкочастотный предел, показатель степенной частотной зависимости в области фликкер-шума и основной спектральный параметр – время потери памяти (корреляционных связей) в системе. Исследована корреляция между макрокинетическими и флуктуационными характеристиками системы. Показано, что спектральный параметр – время t_{mem} потери памяти в системе совпадает с постоянной времени макроскопической кинетики установления равновесия t_{kin}. Предложено теоретическое описание полученным экспериментальным результатам. Главный вывод состоит в том, что при изучении кинетики процессов, происходящих в системе, в дополнение к обычному кинетическому эксперименту полезным инструментом оказывается спектральный анализ ее флуктуаций, с помощью которого важнейшие кинетические характеристики системы можно определеить на основе наблюдения за флуктуационным поведением системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шустер Г.* Детерминированный хаос. Введение. М.: Мир, 1988. 240 с.
2. *Берже П., Помо И., Видаль К.* Порядок в хаосе. О детерминистском подходе к турбулентности. М.: Мир, 1991. 368 с.
3. *Клочихин В.Л., Лакеев С.Г., Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 224.
4. *Klochikhin V.L., Lakeev S.G., Timashev S.F., Zaripov R.V.* // Russian J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 1. P. S13.
5. *Timashev S.F.* Flicker-Noise spectroscopy as a tool for analysis of fluctuations in physical systems. In: G. Bosman, Ed. Noise in Physical Systems and 1/f Fluctuations – ICNF 2001. World Scientific. New Jersey–London. 2001. P. 775.
6. *Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1900.
7. *Тимашев С.Ф., Григорьев В.В., Будников Е.Ю.* // Там же. 2002. Т. 76. № 3. С. 554.
8. *Тимашев С.Ф., Встовский Г.В.* // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 2. С. 149.
9. *West B.J., Deering W.* // Physics Reports. 1994. V. 246. P. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 955–956

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.42:541.124

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА И ОКСИДА АЗОТА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПАРОВ МЕТИЛНИТРАМИНА

© 2004 г. Р. С. Степанов, Л. А. Круглякова, Ю. В. Кекин, А. М. Астахов

Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

Поступила в редакцию 09.01.2003 г.

Манометрическим методом изучена кинетика термического разложения метилнитрамина в газовой фазе с добавками хлористого водорода и оксида азота. Показано, что хлористый водород не влияет на распад нитрамина, а оксид азота ускоряет разложение.

Термическое разложение алифатических первичных нитраминов в конденсированном состоянии протекает по ионному механизму [1]. Реакционной формой является образующаяся в результате автопротолиза протонированная молекула нитрамина. Чем более сильной кислотой является нитрамин, тем меньше его термическая стабильность. Сходный механизм разложения первичных нитраминов наблюдается и в водных растворах кислот, с увеличением кислотности среды возрастает скорость распада [2].

При переходе к газовой фазе возможность протонирования молекулы первичного нитрамина теряется и, как следствие, механизм термораспада меняется на радикальный [3]. Возможен ли распад первичного нитрамина по ионному механизму в газовой фазе в присутствии паров кислоты? Для ответа на этот вопрос в настоящей работе изучено влияние паров хлористого водорода на кинетику газофазного термического разложения метилнитрамина. Дополнительно исследовано влияние на терморазпад добавок монооксида азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение кинетики термического разложения проводили манометрическим методом с использованием стеклянных компенсационных нуль-манометров типа Бурдона [4] при остаточном давлении в реакционном сосуде 10^{-1}–10^{-2} мм рт. ст. Температуру в термостате поддерживали с точностью ±0.2 K. Метилнитрамин очищали вакуумной сублимацией, по данным ГЖХ он содержал не менее 99.9% основного вещества. Кинетические исследования проводили в температурном интервале 220–250°C и при начальном давлении паров HCl и NO 80–85 мм рт.ст.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термическое разложение метилнитрамина в присутствии добавок описывается кинетическим уравнением первого порядка, а температурная зависимость наблюдаемых констант скорости подчиняется уравнению Аррениуса:

для хлористого водорода

$$k = 10^{(13.82 \pm 0.51)}\exp[-(174100 \pm 1320)/RT],$$

для оксида азота

$$k = 10^{(12.45 \pm 0.49)}\exp[-(145700 \pm 1200)/RT].$$

Активационные параметры термического разложения метилнитрамина в газовой фазе (без добавок): E_a = 171.6 кДж/моль, $\lg A$ = 13.65 [3]. Сопоставление активационных параметров показывает, что пары хлористого водорода практически не оказывают влияния на термическое разложение метилнитрамина. Таким образом, наличие паров кислоты не приводит к протонированию первичного нитрамина в газовой фазе, радикальный механизм терморазпада сохраняется.

Известно, что скорость термического разложения вторичных нитраминов уменьшается в присутствии NO [4]. Вероятно, образующийся по лимитирующей реакции распада

$$>N–NO_2 \rightleftharpoons >\dot{N} + NO_2$$

аминный радикал связывается NO в относительно стабильный вторичный нитрозамин

$$>\dot{N} + NO \rightleftharpoons >N–NO.$$

В этом процессе не происходит изменения объема газовой фазы, и манометрические измерения не могут зафиксировать уменьшения концентрации вторичного нитрамина. Кроме того, добавление NO ингибирует вторичные свободно-радикальные реакции [4].

В отличие от вторичных нитраминов, добавка NO к метилнитрамину ускоряет разложение в 20–30 раз. В принципе увеличение скорости можно связать с окисляющим действием NO. Однако в таком случае наблюдаемые кинетические кривые описывались бы уравнением второго порядка:

$$CH_3NHNO_2 + NO \longrightarrow \text{продукты окисления},$$

$$-d[CH_3NHNO_2]/d\tau = k[CH_3NHNO_2][NO].$$

В то же время присутствие NO не изменяет первый порядок реакции термораспада метилнитрамина. Объяснить это можно следующим образом.

Лимитирующей реакцией термического разложения метилнитрамина в газовой фазе является обратимый разрыв связи $N–NO_2$ [3], так же как и для вторичных нитраминов. Но если для последних наблюдаемая скорость разложения в присутствии NO уменьшается вследствие образования вторичного нитрозамина, то для метилнитрамина подобной стабилизации быть не может. Взаимодействие NO с метиламинным радикалом приведет к метилнитрозамину. Первичный нитрозамин крайне лабилен, выше 0°C разлагается по двум направлениям [5]:

$$CH_3NHNO_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3\dot{N}H + NO_2,$$

$$CH_3\dot{N}H + NO \xrightarrow{k_2} \begin{cases} CH_3OH + N_2 \\ CH_2N_2 + H_2O. \end{cases}$$

$$\rightarrow [CH_3NHNO \rightleftharpoons CH_3N{=}N{-}OH]$$

Без анализа состава продуктов распада проследить дальнейшую судьбу также нестабильного и чрезвычайно реакционноспособного диазометана можно лишь предположительно. В условиях описанных кинетических экспериментов вряд ли будет происходить метилирование исходного нитрамина. Наиболее вероятен распад диазометана до молекулярного азота и карбена [5]. Последний может реагировать как с исходными веществами, так и практически с любыми молекулами и радикалами, образующимися при термораспаде.

При условии квазистационарности концентрации метиламинного радикала наблюдаемые константы скорости $k_{эф}$ связаны с константами k_1, k_{-1} и k_2 соотношением:

$$k_{эф} = \frac{k_1k_2[NO]}{k_{-1}[NO_2] + k_2[NO]} = k_1\Big/\left(1 + \frac{k_{-1}[NO_2]}{k_2[NO]}\right).$$

Из уравнения видно, что постоянное значение величины $k_{эф}$ в ходе реакции будет сохраняться при неизменности отношения концентраций $[NO_2]/[NO]$. Однако, согласно предлагаемому химизму, концентрация NO_2 в процессе термораспада непрерывно возрастает, а концентрация NO, напротив, уменьшается. Преодолеть кажущееся противоречие можно включением в анализ дополнительной реакции окисления с участием диоксида азота:

$$R + NO_2 \longrightarrow NO + \text{продукты окисления},$$

где R – промежуточные органические молекулы и радикалы или исходный метилнитрамин. Как было показано ранее [3], NO_2 энергично реагирует с первичными нитраминами даже при комнатной температуре.

Таким образом, роль добавки NO в увеличении скорости термораспада метилнитрамина сводится к ускорению гибели метиламинного радикала, т.е. уменьшению его возможности рекомбинировать с NO_2 в исходный метилнитрамин. Смещение равновесия лимитирующей реакции в сторону первичных продуктов распада увеличивает скорость разложения метилнитрамина при сохранении наблюдаемого первого порядка реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Астахов А.М.* Автореф. дис. … канд. хим. наук. Красноярск, 1999. 22 с.
2. *Воробьева Е.Н., Кузнецов Л.Л., Гидаспов Б.В.* // Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. № 4. С. 698.
3. *Кекин Ю.В., Шанько В.Н., Степанов Р.С.* // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 4. С. 963.
4. *Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996. 223 с.
5. *Дьяконов И.А.* Алифатические диазосоединения. Л.: Изд-во ЛГУ, 1958. 140 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 5, с. 957–960

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМ Ga–Si (Ge, Sn, Pb)

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

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

E-mail: vsudavtsova@univ.kiev.ua

Поступила в редакцию 18.03.2003 г.

Впервые с использованием изопериболического калориметра определены энтальпии смешения расплавов системы Ga–Si при 1750 K. Установлено, что расплавы этой системы образуются с поглощением значительного количества теплоты ($\Delta_m H_{max} = 4.6 \pm 0.1$ кДж/моль при $x_{Ga} = 0.5$). Из координат линии ликвидуса оценены активности Si и численно-аналитическим интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема рассчитаны активности Ga. Показано, что активности Si и Ga характеризуются положительными отклонениями от закона Рауля. Критически проанализированы термодинамические свойства расплавов двойных систем Ga–Ge(Sn, Pb) и сопоставлены с аналогичными данными для Ga–Si.

Термодинамические свойства системы Ga–Si до настоящего времени не изучены, хотя их целесообразно знать при создании новых полупроводниковых материалов на основе кремния. В связи с этим с использованием изопериболического калориметра определены парциальные и интегральные энтальпии смешения при 1750 K по описанной ранее методике [1]. В качестве исходных материалов служили: галлий марки ГЛ-000 (99.999%) и кремний монокристаллический полупроводниковой чистоты марки Кр0 (99.99%). Исходная навеска металла составляла 0.5–1 г, а прибавляемые образцы имели массу 0.05–0.1 г. Навески компонентов были взяты с точностью ±0.0001 г. Калориметр калибровали образцами из чистых металлов и вольфрама. Полученные значения ΔH и $\Delta \bar{H}_i$ приведены в таблице.

На рис. 1 сопоставлены энтальпии смешения, полученные нами и рассчитанные из растворимости Ga в Si в [2]. Видно, что между ними наблюдается качественное согласие, но энтальпии смешения, полученные методом калориметрии, более точны, и им следует отдать предпочтение.

Для получения более обширной термодинамической информации о характере межчастичного взаимодействия мы оценили термодинамические свойства расплавов системы Ga–Si из координат ликвидуса диаграммы состояния [3] по методике, разработанной нами ранее [4] в приближении регулярных растворов. Оказалось, что парциаль-

Термодинамические свойства расплавов системы Ga–Si

x_{Ga}	$\Delta_m H$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Si}$, кДж/моль	$\Delta \bar{H}_{Ga}$, кДж/моль	a_{Si}	a_{Ga}	$\Delta G^{изб}$, кДж/моль	$\Delta S^{изб}$, Дж/(моль K)
0	0	0	18.4 ± 3.1	1	0	0	0
0.1	1.7 ± 0.3	0.2	14.9 ± 2.5	0.8976	0.2107	0.98	0.4
0.2	2.9 ± 0.5	0.7 ± 0.1	11.8 ± 1.9	0.8229	0.3586	1.93	0.6
0.3	3.9 ± 0.6	1.6 ± 0.3	9.0 ± 1.5	0.7407	0.4658	2.28	1.3
0.4	4.4 ± 0.7	2.9 ± 0.5	6.6 ± 1.1	0.6181	0.49	2.04	1.6
0.5	4.6 ± 0.8	4.6 ± 0.8	4.6 ± 0.8	0.5787	0.57	2.8	1.2
0.6	4.4 ± 0.7	6.6 ± 1.1	2.9 ± 0.5	0.4873	0.66	2.82	1.1
0.7	3.9 ± 0.6	9.0 ± 1.8	1.6 ± 0.3	0.4370	0.74	2.94	0.2
0.8	2.9 ± 0.5	12.2 ± 2.1	0.9 ± 0.1	0.3589	0.86	2.35	0.4
0.9	1.7 ± 0.3	15.7 ± 2.5	0.3 ± 0.05	0.2512	0.92	1.3	0.4

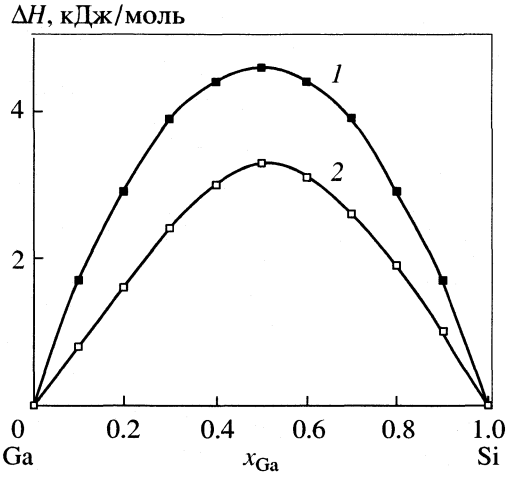


Рис. 1. Энтальпии смешения расплавов системы Ga–Si: *1* – наши данные (калориметрия), *2* – данные [2].

ные энтальпии и энтропии смешения кремния от концентрации выражаются зависимостями:

$$\Delta\bar{H}_{Si}, \text{ кДж/моль} = 18.6x_{Ga}^2, \quad (1)$$

$$\Delta\bar{S}^{изб}, \text{ Дж/(моль K)} = 5.6x_{Ga}^2. \quad (2)$$

Ясно, что величины парциальных энтальпий смешения компонентов расплавов системы Ga–Si практически совпадают с установленным нами методом калориметрии. Это означает, что галлиево-кремниевые расплавы близки к регулярным растворам. Поэтому концентрационные зависимости парциальных энтальпий и энтропий смешения Ga и Si симметричны относительно эквиатомного состава.

Так как активности компонентов системы позволяют сделать выводы об отклонениях их от идеальных растворов и вычислить парциальные и интегральные энергии смешения Гиббса, мы смоделировали активности по уравнению Шредера. Оцененные по уравнению Шредера активности кремния в расплаве системы Ga–Si при температуре ликвидуса приведены в таблице, из которой видно, что они характеризуются небольшими положительными отклонениями от идеальных растворов. Это неудивительно, так как в твердом состоянии не образуются новые соединения или твердые растворы, а диаграмма состояния системы Ga–Si имеет вырожденную эвтектику. Активности галлия рассчитаны численно-аналитическим интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема. Для этого $\ln\gamma_{Si}$ в зависимости от концентрации галлия x_{Ga} аппроксимированы уравнением вида:

$$\ln\gamma_{Si} = 0.014 - 0.878x_{Ga} + 6.608x_{Ga}^2 - 13.63x_{Ga}^3 + 9.798x_{Ga}^4. \quad (3)$$

Полученные активности галлия приведены в таблице. Видно, что они также характеризуются умеренными положительными отклонениями от закона Рауля.

Мы сопоставили термодинамические свойства расплавов Ga–Si с аналогичными данными для двойных систем Ga–Ge(Sn, Pb). Согласно данным [5], расплавы Ga–Ge при 1273 K характеризуются незначительным выделением теплоты, а согласно [5–7], активности компонентов, близки к полученным для идеальных растворов. В работе [8] выполнена совместная обработка термодинамических данных для этой системы при температурах 1240–1273 K и выведена зависимость $\Delta_m H$ расплавов системы Ga–Ge от концентрации (в кДж/моль): $\Delta_m H = -2.562x_{Ga}x_{Ge}$, согласно которой, $\Delta_m H_{min} = -0.64 \pm 0.12$ кДж/моль.

Мы оценили активности германия из координат линии ликвидуса диаграммы состояния системы Ge–Ga [3]. Полученные нами активности германия приведены на рис. 2 вместе с экспериментально установленными методом ЭДС с жидким и твердым электролитами [6, 7] и рассчитанными из диаграммы состояния [5]. Как видно, оцененные нами активности германия коррелируют с этой совокупностью данных, что свидетельствует о правильности установленной кривой ликвидуса диаграммы состояния Ga–Ge.

Аналогичные вычисления активностей олова выполнены для расплавов системы Ga–Sn (рис. 2в). Эти результаты сопоставлены с аналогичными величинами, определенными методом ЭДС с солевым электролитом $Ga/GaCl_3$–KCl–LiCl/Ga_xSn_{1-x} [9]. Согласно [9], активности компонентов системы Ga–Sn обнаруживают небольшие положительные отклонения от закона Рауля (рис. 2в), причем активности олова, рассчитанные нами из диаграммы состояния, коррелируют с установленными в [9]. Это подтверждается данными работы [10], в которой определены термодинамические свойства расплавов системы Ga–Sn–Zn методом ЭДС. Результаты для этой тройной системы были проэкстраполированы на двойную граничную систему Ga–Sn. Установлена их хорошая корреляция с полученными в [9].

Энтальпии смешения галлиево-оловянных расплавов, определенные методом калориметрии в [11, 12], являются небольшими положительными величинами; в пределах ошибки эксперимента они согласуются между собой. В [12] их описали уравнением вида

$$\Delta_m H, \text{ кДж/моль} = x_{Sn}x_{Ga}(3735 - 520x_{Sn}). \quad (4)$$

Установлено, что при 473–743 K энтальпии смешения не зависят от температуры.

Для расплавов системы Ga–Pb определены диаграмма состояния и термохимические свойства методом калориметрии [3, 13]. Согласно [13], эн-

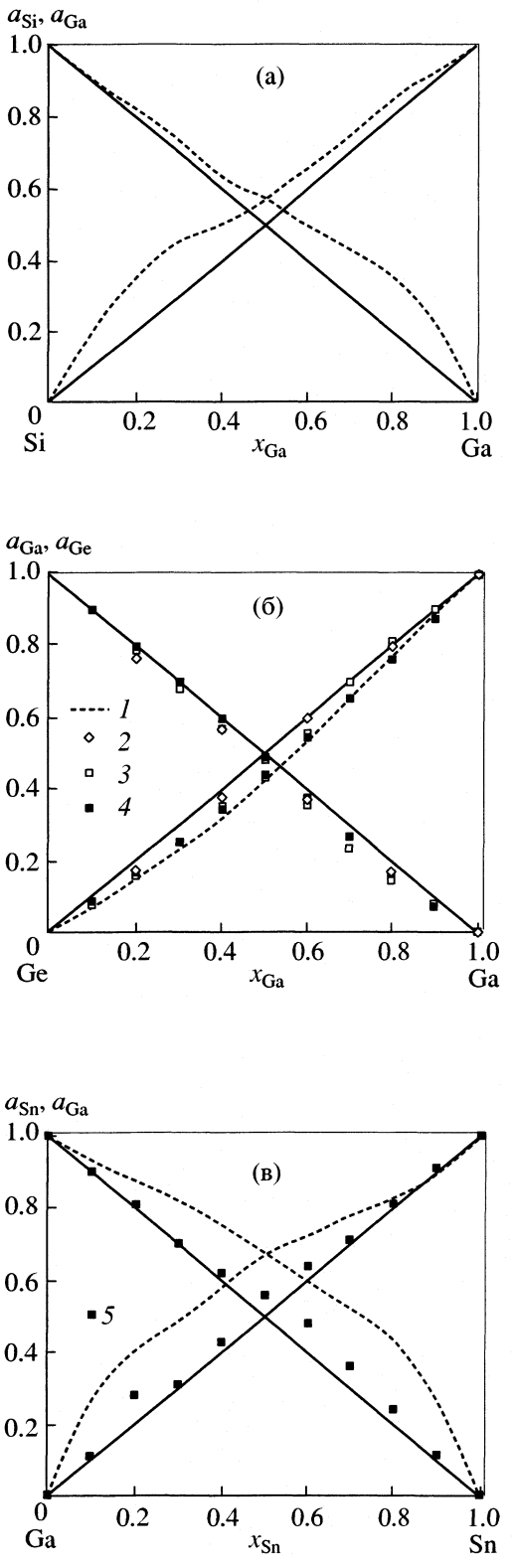


Рис. 2. Активности компонентов расплавов двойных систем Ga–M; M = Si (а), Ge (б) и Sn (в); *1* – расчет из диаграммы состояния системы (данные авторов); *2*, *3* и *4* – результаты эксперимента при 1273 K [5], 1173 K [6] и [7] соответственно, *5* – данные [9] при 580 K (метод ЭДС).

тальпии смешения галлиево-свинцовых расплавов являются большими положительными величинами ($\Delta_m H_{max}$= 3.6 кДж/моль при x_{Pb} = 0.5), что согласуется с поведением сплавов этой системы в твердом состоянии. Для интервала составов $0.05 < x_{Pb} < 0.94$ характерна несмешиваемость компонентов сплавов. Рассчитанная нами из диаграммы состояния активность свинца в эвтектическом расплаве (x_{Pb} = 0.94) равна 0.97, что свидетельствует о больших положительных отклонениях от идеальности даже в области разбавленных растворов и коррелирует с поведением сплавов в твердом состоянии. Можно прогнозировать, что величина $S^{изб}$ для расплавов системы Ga–Pb будет близка к таковой для идеальных растворов, так как энтальпия смешения близка к избыточной энергии Гиббса.

Проанализировав термодинамические данные для жидких сплавов двойных систем Ga–M (M – металл IVa подгруппы), мы установили, что все рассмотренные сплавы по увеличению энергии межчастичного взаимодействия между компонентами можно расположить в ряд: Si ⟶ Pb ⟶ ⟶ Sn ⟶ Ge. Для этих систем разности электроотрицательностей и валентностей близки, так как первый компонент – общий, а вторые компоненты относятся к одной подгруппе периодической системы. Поэтому установленное усиление межчастичного взаимодействия между разносортными атомами можно объяснить размерным фактором, который уменьшается в указанном ряду. Действительно, Ga и Ge находятся рядом в IV периоде периодической системы, и радиусы их близки, поэтому в расплавах системы Ga–Ge превалирует взаимодействие между разносортными атомами, хотя оно и незначительно, а диаграмма состояния этой системы является эвтектической.

Значения активностей компонентов и избыточные энергии Гиббса смешения обусловлены энтальпийными и энтропийными вкладами. Для $\Delta G^{изб}$ расплавов системы Ga–Si оба эти вклада значительны, а для двойных систем Ga–Sn(Pb) основной вклад в $\Delta G^{изб}$ вносит энтальпия смешения.

Итак, несмотря на то, что вторые компоненты рассмотренных двойных галлиевых систем находятся в одной подгруппе IVa, их термодинамические свойства как в твердом, так и в жидком состоянии, существенно отличаются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белобородова Е.А., Головатая Н.В., Зиневич Т.Н., Котова Н. В.* // Укр. хим. журн. 2001. Т. 67. № 6. С. 83.
2. *Thurmond C.D., Kowalchik M.* // Bell. System Tech. J. 1960. V. 39. № 1. P. 169.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1998. Т. 2.

4. *Судавцова В.С., Баталин Г.И.* // Укр. хим. журн. 1983. Т. 49. № 12. С. 1244.
5. *Predel B., Stein D.W.* // Z. Metallkunde. 1971. B. 62. № 6. S. 499.
6. *Баталин Г.И., Стукало В.А., Белобородова Е.А., Бобко Н.И.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13. № 3. С. 403.
7. *Katayama I., Fukuda Y., Hattori Y.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1998. B. 102. № 9. S. 1235.
8. *Fornaris M., Muggianu J.M., Gambino M. et al.* // Z. Naturforschung. 1980. V. 35. S. 1256.
9. *Данилин В.Н., Яценко С.П.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1968. № 5. С. 203.
10. *Данилин В.Н., Яценко С.П.* // Тр. ин-та химии УФ АН СССР. Свойства галлия в водных растворах. 1966. Вып. 12. С. 98–106.
11. *Predel B.* // J. Less-Common Metals. 1969. V. 17. № 3. P. 391.
12. *Bross J.P., Laffite M.J.* // J. Chim. Phys. 1970. V. 67. P. 1636.
13. *Predel B., Stein D.W.* // J. Less-Common Metals. 1971. V. 27. № 1. P. 159.

Сдано в набор 21.11.2003 г. Подписано к печати 17.03.2004 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 8.8 тыс. Уч.-изд. л. 24.9 Бум. л. 12.0
Тираж 364 экз. Зак. 8259

Учредитель: Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6