ISSN 0044-4537
Том 78, Номер 8
Август 2004



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.maik.ru



"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 78 № 8 2004 Август

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"

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

Вниманию читателей
В 2005 году "Журналу физической химии" – 75 лет!

В течение всего года в журнале будут публиковаться обобщающие статьи ведущих ученых, посвященные оригинальным результатам исследований по актуальным направлениям физической химии.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 78, номер 8, 2004

Теория уравнения состояния монослоя одного вещества
А. И. Русанов 1351

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Параметры взаимодействия компонентов и гидрофобные эффекты в тройных системах вода–1-алканол–ксенон
В. П. Королев 1359

Термодинамические свойства карбосилановых дендримеров шестой и седьмой генераций с концевыми аллильными группами в области 6–340 K
Н. Н. Смирнова, Б. В. Лебедев, Н. М. Храмова, Л. Я. Цветкова, Е. А. Татаринова, В. Д. Мякушев, А. М. Музафаров 1369

Асимптотическое замыкание для уравнения Орнштейна–Цернике и проблема фазовых переходов
Г. А. Мартынов, И. Одваркова, А. Малиевский 1375

Физико-химические свойства некоторых азотсодержащих пероксидов
В. Н. Дибривный, Н. А. Бутылина, В. В. Кочубей, С. И. Герасимчук, Ю. Я. Ван-Чин-Сян 1384

Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции пентагидратов уранилсульфатов марганца, железа и кобальта
Н. В. Карякин, С. А. Гаврилова, А. В. Князев 1391

Взаимосвязь энтальпийных и объемных эффектов растворения жидких неэлектролитов
Е. В. Иванов 1400

Термодинамические характеристики взаимодействия воды с твердыми ароматическими и гетероциклическими аминокислотами
Д. Л. Котова, Д. С. Бейлина, Т. А. Крысанова 1406

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Зависимость молекулярно-массового распределения углеводородов от состава катализатора синтеза Фишера–Тропша
М. Н. Якубович, В. Л. Стружко 1410

Размерные эффекты в реакциях окисления и восстановления наночастиц кобальта
П. А. Чернавский 1416

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Многоступенчатые изотермы растворимости гелия и гелиевая дефектоскопия поликристаллического палладия с субмикрокристаллической структурой
А. Я. Купряжкин, А. Н. Жиганов, Р. Р. Мулюков, А. В. Вязовой 1422

Активация NH-связей в молекулах тетрабензопорфиринов электронодонорными растворителями
Д. Б. Березин, О. В. Толдина, Р. С. Кумеев 1427

Растворимость оксихинолинатов меди(II) и цинка в воде и мицеллярных средах анионных поверхностно-активных веществ
Л. М. Раменская, О. В. Краева, Т. В. Владимирова 1433

Фазовое равновесие в системе водный раствор фенола–сверхкритический диоксид углерода
А. Н. Сабирзянов, Ф. М. Гумеров, Р. Н. Максудов, Ф. Р. Габитов 1438

Окислительное алкоксилирование фосфида цинка в бутанольном растворе хлорида железа(III)
Ж. У. Ибраимова, Г. С. Полимбетова, М. М. Алешкова, А. К. Борангазиева 1443

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Влияние частоты возбуждающего лазерного импульса на динамику обратного переноса электрона. Стохастическая модель
А. И. Иванов, Р. Г. Федунов, С. В. Феськов 1448

Прецизионный изотопный анализ оловоорганических соединений методом ЯМР высокого разрешения
В. А. Рознятовский, Ю. А. Устынюк, А. Х. Воробьев, Н. Н. Землянский, И. В. Борисова 1456

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Изотерма адсорбции и конформация полимерных цепей на границе жидкой и твердой фаз
Ю. Г. Медведевских, Л. И. Базыляк, О. Б. Шибанова 1461

Изменение поверхности оксида алюминия в зависимости от фазового состава, термической обработки и адсорбции молекул
В. И. Лыгин 1469

Расчет выходной кривой динамической сорбции триптофана высокоосновным анионитом
Г. В. Славинская, В. Ф. Селеменев, О. Н. Хохлова, О. Ю. Кондрина 1475

Сорбционные свойства фуллереновой черни, модифицированной хелатообразующим реагентом, в водных средах
А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, С. Д. Кущ, П. В. Фурсиков 1479

Молекулярно-динамическое моделирование поверхностных свойств расплавов: жидкие аргон и KCl
Д. К. Белащенко, О. И. Островский 1484

Адсорбция бензола на активированном угле в интервале температур 300–473 K
Б. В. Кузнецов, А. А. Морева 1492

Определение термической стабильности сульфокатионитов
Б. Х. Черчес, В. З. Радкевич, Л. Н. Шаченкова, Г. К. Березовик, В. П. Сокол, Ю. Г. Егиазаров 1496

Влияние меди на электропроводность островковых пленок родия и состояние адсорбированного водорода
И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский, Р. Алуна 1500

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Сравнение характеристик отрицательной сорбции и ситовой хроматографии декстранов на нанопористых кремнеземах
Н. А. Эльтекова, А. Ю. Эльтеков 1506

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Роль потенциала Доннана в формировании электродного потенциала металлсодержащих электроноионообменников
Т. А. Кравченко, Е. В. Золотухина, В. А. Крысанов 1512

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние лиганда циклопентадиенильного кольца на термодинамические свойства соединений
А. К. Баев 1519

Поверхностная активность висмута в жидких свинец-висмутовых сплавах
Б. Б. Алчагиров, А. Г. Мозговой, Х. Б. Хоконов, А. М. Чочаева 1522

Расчет поверхностного натяжения галогенидов щелочных металлов при катионных и анионных замещениях
Н. К. Ткачев, М. А. Кобелев 1524

Фазовые равновесия в системе La–Sr–Ni–O
М. А. Бобина, Н. А. Яковлева, Л. Я. Гаврилова, В. А. Черепанов 1527

Влияние предварительной термической обработки активных углей на адсорбцию пиридина из водных растворов
Т. А. Краснова, О. В. Беляева, М. П. Кирсанов, Н. Ю. Шишлянникова 1531

ХРОНИКА

Михаил Христофорович Карапетьянц (1914–1977) 1535

Contents

Vol. 78, No. 8, 2004

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

A Theory of the Equation of State of a Monolayer of One Substance
A. I. Rusanov 1351

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Intercomponent Interaction Parameters and Hydrophobic Effects in Water–1-Alkanol–Xenon Ternary Systems
V. P. Korolev 1359

The Thermodynamic Properties of Carbosilane Dendrimers of the Sixth and Seventh Generations with Terminal Allyl Groups in the Temperature Range 6–340 K
N. N. Smirnova, B. V. Lebedev, N. M. Khramova, L. Ya. Tsvetkova, E. A. Tatarinova, V. D. Myakushev, and A. M. Muzafarov 1369

An Asymptotic Closure to the Ornstein–Zernike Equation and the Problem of Phase Transitions
G. A. Martynov, I. Odvarkova, and A. Malijevsky 1375

The Physicochemical Properties of Some Nitrogen-Containing Peroxides
V. N. Dibrivnyi, N. A. Butylina, V. V. Kochubei, S. I. Gerasimchuk, and Yu. Ya. Van-Chin-Syan 1384

The Low-Temperature Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Manganese, Iron, and Cobalt Uranyl Sulfate Pentahydrates
N. V. Karyakin, S. A. Gavrilova, and A. V. Knyazev 1391

Interrelation between the Enthalpy and Volume Effects of Solution of Liquid Nonelectrolytes
E. V. Ivanov 1400

The Thermal Characteristics of Water Interactions with Solid Aromatic and Heterocyclic Amino Acids
D. L. Kotova, D. S. Beilina, and T. A. Krysanova 1406

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Dependence of the Molecular-Weight Distribution of Hydrocarbons on the Composition of the Catalyst of the Fischer–Tropsch Synthesis
M. N. Yakubovich and V. L. Struzhko 1410

Size Effects in the Oxidation and Reduction of Cobalt Nanoparticles
P. A. Chernavskii 1416

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Multistep Helium Solubility Isotherms and Helium Flaw Detection in Polycrystalline Palladium with a Submicrocrystalline Structure
A. Ya. Kupryazhkin, A. N. Zhiganov, R. R. Mulyukov, and A. V. Vyazovoi 1422

The Activation of NH Bonds in Tetrabenzoporphyrin Molecules by Electron-Donor Solvents
D. B. Berezin, O. V. Toldina, and R. S. Kumeev 1427

The Solubility of Copper(II) and Zinc Oxyquinolinates in Water and Micellar Media of Surface Active Substances
L. M. Ramenskaya, O. V. Kraeva, and T. V. Vladimirova 1433

Phase Equilibrium in the System Phenol (Aqueous Solution)–Supercritical Carbon Dioxide
A. N. Sabirzyanov, F. M. Gumerov, R. N. Maksudov, and F. R. Gabitov 1438

Oxidative Alkoxylation of Zinc Phosphide in a Butanolic Solution of Iron(III) Chloride
Zh. U. Ibraimova, G. S. Polimbetova, M. M. Aleshkova, and A. K. Borangazieva 1443

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

The Influence of the Exciting Laser Pulse Frequency on the Dynamics of Back Electron Transfer: a Stochastic Model
A. I. Ivanov, R. G. Fedunov, and S. V. Fes'kov 1448

Precision Isotopic Analysis of Organotin Compounds by High-Resolution NMR Spectroscopy
V. A. Roznyatovskii, Yu. A. Ustynyuk, A. Kh. Vorob'ev, N. N. Zemlyanskii, and I. V. Borisova 1456

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Adsorption Isotherm and Conformations of Polymer Chains at a Liquid–Solid Interface
Yu. G. Medvedevskikh, L. I. Basylyak, and O. B. Shibanova 1461

Reconstruction of the Surface of Alumina under the Action of Phase Composition Changes, Thermal Treatment, and Molecular Adsorption
V. I. Lygin 1469

Calculation of Elution Curves for the Dynamic Sorption of Tryptophan on a Strongly Basic Anionite
G. V. Slavinskaya, V. F. Selemenev, O. N. Khokhlova, and O. Yu. Kondrina 1475

The Sorption Properties of Fullerene Black Modified by a Chelate-Forming Reagent in Aqueous Media
A. N. Turanov, V. K. Karandashev, S. D. Kushch, and P. V. Fursikov 1479

Molecular Dynamics Simulations of the Surface Properties of Melts: Liquid Argon and KCl
D. K. Belashchenko and O. I. Ostrovskii 1484

Adsorption of Benzene on Activated Carbon at Temperatures of 300 to 473 K
B. V. Kuznetsov and A. A. Moreva 1492

Determination of the Thermal Stability of Sulfocationites
B. Kh. Cherches, V. Z. Radkevich, L. N. Shachenkova, G. K. Berezovik, V. P. Sokol, and Yu. G. Egiazarov 1496

Effect of Copper on the Electric Conductivity of Rhodium Islet Films and on the State of Adsorbed Hydrogen
I. I. Mikhalenko, V. D. Yagodovskii, and R. Aluna 1500

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

A Comparison of the Characteristics of Negative and Sieve Chromatography of Dextranes on Nanoporous Silicas
N. A. El'tekova and A. Yu. El'tekov 1506

OTHER PROBLEMS OF PHYSISCAL CHEMISTRY

Role of the Donnan Potential in the Formation of the Electrode Potential of Metal-Containing Electron-Ion Exchangers
T. A. Kravchenko, E. V. Zolotukhina, and V. A. Krysanov 1512

SHORT COMMUNICATIONS

Effect of a Ligand of the Cyclopentadienyl Ring on the Thermodynamic Properties of Compounds
A. K. Baev 1519

Surface Activity of Bismuth in Lead–Bismuth Liquid Alloys
B. B. Alchagirov, A. G. Mozgovoi, Kh. B. Khokonov, and A. M. Chochaeva 1522

Calculation of the Surface Tension of Alkali-Metal Halides for Cationic and Anionic Substitutions
N. K. Tkachev and M. A. Kobelev 1524

Phase Equilibriums in the La–Sr–Ni–O System
M. A. Bobina, N. A. Yakovleva, L. Ya. Gavrilova, and V. A. Cherepanov 1527

Effect of the Thermal Treatment of Active Carbons
on Their Ability to Absorb Pyridine from Aqueous Solutions
T. A. Krasnova, O. V. Belyaeva, M. P. Kirsanov, and N. Yu. Shishlyannikova 1531

CHRONICLE

Mikhail Khristoforovich Karapet'ants (1914–1977) 1535

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1351–1358

УДК 547.979.733

ТЕОРИЯ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ МОНОСЛОЯ ОДНОГО ВЕЩЕСТВА

© 2004 г. А. И. Русанов

Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: rusanov@rus.usr.ru

Поступила в редакцию 03.10.2003 г.

Разработан термодинамический подход к выводу уравнения состояния поверхностного монослоя, основанный на статистико-механической интерпретации химического потенциала и рассмотрении исключенной площади. Выведено универсальное дифференциальное уравнение состояния, частными решениями которого в нулевом и первом приближении являются известные уравнения Ван-Лаара, Фрумкина и Ван-дер-Ваальса. Второе же приближение дает новое, более точное уравнение состояния, охватывающее, к тому же, и гораздо более широкий интервал состояний. При этом уравнение сохраняет первозданную простоту, свойственную указанным классическим уравнениям состояния.

Понятие мономолекулярного слоя широко используется в современной науке. Обычно имеется в виду адсорбционный или нанесенный монослой вещества на межфазной границе любой природы (если одна из фаз газовая, то вторую называют подложкой). Речь может идти, например, о монослое газа на твердой поверхности, о монослое поверхностно-активного вещества на границе жидкость–воздух и т.п. В отсутствие хемосорбции молекулы, составляющие монослой, свободно двигаются вдоль поверхности и создают двумерное давление, связь которого с другими параметрами монослоя (площадью, числом молекул каждого компонента и температурой) устанавливается уравнением состояния. Обычно такое уравнение называют двумерным, хотя трехмерный аспект в реальных монослоях неизбежен: это и влияние прилегающих объемных фаз, и изменение ориентации молекул при изменении двумерного давления. Очевидно, строгая теория должна исходить из свойств трехмерной системы, содержащей монослой. На практике квазидвумерное поведение монослоя может обеспечиваться примерным постоянством состава и состояния прилегающих фаз.

Как для трехмерных, так и для двумерных систем были предложены степенные и логарифмические уравнения состояния. Но если для объемных фаз ныне господствуют степенные уравнения (берущие начало от уравнения Ван-дер-Ваальса), а логарифмические уравнения (берущие начало от уравнения Планка) забыты, то для монослоев, наоборот, популярны логарифмические уравнения. Наиболее известно уравнение Фрумкина

$$\Pi = -\frac{k_B T}{a_\infty}\ln(1 - \Gamma a_\infty) - \alpha\Gamma^2, \qquad (1)$$

где Π – двумерное давление монослоя, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, a_∞ – площадь, приходящаяся на молекулу в наиболее плотном состоянии, Γ – число молекул на единицу площади и α – константа сил притяжения. В отсутствие последнего слагаемого, относящегося к силам притяжения, (1) известно как уравнение Ван-Лаара. Сразу отметим, что при разложении логарифма в ряд уравнение (1) дает неверное значение второго вириального коэффициента. Поэтому данное уравнение неприменимо к монослою в состоянии двумерного неидеального газа, хотя в пределе бесконечного разрежения оно дает верный результат (уравнение двумерного идеального газа).

Правильная запись двумерного уравнения Ван-дер-Ваальса выглядит следующим образом:

$$\Pi = \frac{k_B T\Gamma}{1 - 2a_0\Gamma} - \alpha\Gamma^2. \qquad (2)$$

В литературе часто встречается запись этого уравнения без двойки, но, если под a_0 понимается посадочная площадь молекулы, двойка необходима: она соответствует четверке в трехмерном уравнении Ван-дер-Ваальса. Последнее, как известно, дает при разложении правильное значение второго вириального коэффициента. Этим же свойством обладает и уравнение (2)

$$\Pi/k_B T = \Gamma + (2a_0 - \alpha)\Gamma^2 + \ldots, \qquad (3)$$

что выгодно отличает его от уравнения Фрумкина.

Отметим, что оба уравнения (Фрумкина и Ван-дер-Ваальса) относятся к молекулярным системам. Для ионных веществ используются другие выражения, но отличия касаются лишь притягательной части выражений (например, Γ ставится в степени 3/2), которая в данной работе не анали-

зируется. Смысл излагаемой ниже теории состоит в том, что она решает проблему отталкивательной части уравнения состояния на основе рассмотрения исключенной площади (аналога исключенного объема в трехмерном случае). Поэтому предлагаемый подход одинаково важен для молекулярных и ионных систем. Первым шагом является вывод производящего уравнения, связывающего отталкивательную часть уравнения состояния с исключенной площадью. Но сначала нужно пояснить само понятие исключенной площади.

ИСКЛЮЧЕННАЯ ПЛОЩАДЬ

Исключенная площадь – аналог исключенного объема в теории трехмерных систем. Рассмотрим многокомпонентный монослой. Двигаясь вдоль поверхности и взаимодействуя друг с другом, частицы (молекулы или ионы) монослоя создают двумерное давление. Если добавить на данную площадь A еще одну частицу, двумерное давление изменится, и для того, чтобы вернуть его к исходному значению, придется изменить общую площадь монослоя на некоторую величину a. В термодинамике эта величина называется парциальной молекулярной площадью

$$a = (\partial A/\partial N)_{T,\Pi}, \qquad (4)$$

где N – число частиц в монослое.

Представим теперь, что вводимая частица локализуется на поверхности. Тогда она не участвует в создании кинетической части давления, но своим присутствием и взаимодействием с движущимися частицами монослоя все равно влияет на двумерное давление. Очевидно, и в этом случае возвращение к первоначальному значению двумерного давления потребует изменения общей площади монослоя на некоторую величину a^0 (здесь и далее верхний индекс ноль указывает на отсутствие движения вдоль поверхности). Определим ее, в полной аналогии с (4), как парциальную площадь частицы с покоящимся центром масс

$$a^0 = (\partial A/\partial N^0)_{T,\Pi,N}. \qquad (5)$$

Величина a^0 отличается от обычной парциальной площади a, но, как и последняя, может быть любого знака. Это связано с конкуренцией притягательных и отталкивательных сил. Благодаря собственным размерам, введенная локализованная частица исключает определенную площадь, что ведет к повышению двумерного давления. С другой стороны, введенная частица притягивает к себе движущиеся частицы монослоя, а это, наоборот, приводит к снижению двумерного давления. В отсутствие сил притяжения величина a^0 всегда положительна и может быть названа исключенной площадью. Таким образом, мы определяем исключенную площадь a^{ex} как парциальную площадь частицы с покоящимся центром масс в отсутствие сил притяжения.

Легко понять, что исключенная площадь a^{ex} не совпадает с посадочной площадью частицы a^0, а типично больше нее. Дело в том, что молекулярные взаимодействия всегда рассчитываются через центры масс частиц, а потому двумерное давление определяется не реальной площадью монослоя, а размером площади, в которой движутся центры масс частиц. Значит, и исключенную площадь нужно понимать как ту площадь, которая недоступна для центров масс. Центр непроницаемого круга не может приблизиться к линии на расстояние меньше своего радиуса. Точно так же частица с покоящимся центром масс (но вращающаяся вдоль поверхности и потому круглая) создает исключенную площадь в виде круга с радиусом, равным сумме радиусов покоящейся частицы и подошедшей к ней движущейся частицы. Если все частицы одного размера и движутся независимо (случай однокомпонентного двумерного газа), то покоящаяся частица радиуса r создает исключенную площадь $\pi(2r)^2$, что в четыре раза больше посадочной площади частицы. Вводя в рассмотрение фактор исключения

$$f \equiv a^{ex}/a_0 \qquad (6)$$

как отношение исключенной и посадочной площадей, мы можем заключить, что в этом случае $f_0 = 4$ (f_0 задает значение f при свободном движении частиц, т.е. при стремлении концентрации к нулю).

По мере роста концентрации движение частиц становится менее свободным, что выражается, в частности, в явлении кластеризации. Пусть двумерный кластер радиуса R содержит n частиц и занимает площадь $a_c n = \pi R^2$, так что $R = (a_c n/\pi)^{1/2}$. Заметим, что даже при одной и той же ориентации площадь, приходящаяся на частицу в кластере, a_c может не совпадать с посадочной площадью свободной частицы $a_0 = \pi r^2$. Исключенная площадь, создаваемая кластером, рассчитывается как площадь круга радиуса $R + r$:

$$A^{ex} = \pi(R + r)^2 = a_c[n^{1/2} + (a_0/a_c)^{1/2}]^2. \qquad (7)$$

Поделив (7) на n, находим исключенную площадь, приходящуюся на одну частицу кластера

$$a^{ex} = a_c[1 + (a_0/a_c n)^{1/2}]^2. \qquad (8)$$

Помимо явной зависимости от n, указанной в (8), исключенная площадь зависит от n неявно, через площадь a_c. Последняя может меняться с ростом кластера как вследствие ориентации (для симметричных частиц этот эффект отсутствует), так и вследствие граничных эффектов. В общем

виде зависимость a^{ex} от n из выражения (8) определить невозможно, но мы попытаемся установить предельные значения исключенной площади. Как уже отмечено выше, для свободных одиночных частиц $a_c = a_0$, и тогда выражение (8) дает $a^{ex} = 4a_0$ при $n = 1$. В процессе роста кластера площадь a_c уменьшается до своего предельного значения a_∞ при $n \longrightarrow \infty$ (экспериментально это значение определяется как обратное предельному количеству вещества в монослое). В этом пределе выражение (8) дает $a^{ex} = a_\infty$. Таким образом, мы приходим к условию

$$4a_0 \geq a^{ex} \geq a_\infty. \qquad (9)$$

Соотношение между a_0 и a_∞ зависит от способа упаковки. Так, для твердых шаров радиуса r с посадочной площадью $a_0 = \pi r^2$ имеем $a_\infty = 4r^2$ для кубической и $a_\infty = 2\sqrt{3}\,r^2$ для гексагональной упаковки.

Минимальная возможная площадь a_∞, приходящаяся на одну частицу в монослое, часто также трактуется как ее посадочная площадь. Поэтому, наряду с (6), можно ввести альтернативный фактор исключения

$$g \equiv a^{ex}/a_\infty,$$

представив условие (8) в двух эквивалентных формах

$$4 \geq f \geq a_\infty/a_0, \qquad (10)$$

$$4a_0/a_\infty \geq g \geq 1. \qquad (11)$$

При выполнении равенства $a_c = a_0 = a_\infty$ из (8), (10) и (11) получаем [1]

$$f = g = 1 + 2n^{-1/2} + n^{-1}, \qquad (12)$$

$$4 \geq f = g \geq 1. \qquad (13)$$

На языке двумерного уравнения состояния можно сказать, что этот случай соответствует модели мягких дисков, способных деформироваться при сохранении посадочной площади и заполнять поверхность без пустот при любом размере кластера. В случае же монослоя жестких дисков приходим к условиям

$$4 \geq f \geq 4/\pi \approx 1.273, \quad \pi \geq g \geq 1 \qquad (14)$$

для кубической упаковки и

$$4 \geq f \geq 2\sqrt{3}/\pi \approx 1.103, \quad 2\pi/\sqrt{3} \approx 3.628 \geq g \geq 1 \qquad (15)$$

для гексагональной упаковки. Если же учитывать трехмерный аспект и возможность ориентации асимметричных частиц, то фактор исключения f может быть меньше единицы, а фактор исключения g – больше четырех.

Дополнительные сведения о поведении фактора исключения можно получить из известных вириальных разложений для системы жестких дисков (см. ниже). В общем же зависимость фактора исключения от поверхностной плотности вещества (тем более, с учетом ориентации) остается неизвестной. Однако тот установленный нами факт, что фактор исключения способен изменяться в сравнительно узких пределах, позволяет надеяться, что даже грубые приближения для фактора исключения как функции поверхностной плотности приведут к удовлетворительным результатам.

ВЫВОД ПРОИЗВОДЯЩЕГО УРАВНЕНИЯ

Будем исходить из изотермы адсорбции Гиббса

$$d\Pi = \Gamma d\mu, \qquad (16)$$

где μ – химический потенциал вещества монослоя. Величина Γ имеет смысл относительной адсорбции, но если концентрация вещества в окружающей среде мала, практически совпадает с реальным количеством вещества в монослое, приходящемся на единицу поверхности. Мы будем понимать Γ именно в этом смысле, и, строго говоря, наши рассуждения будут относиться к нерастворимому монослою. Обычно химический потенциал в уравнении (16) относят к объемной фазе, и тогда оно связывает объемные и поверхностные величины. Если же относить химический потенциал к самому монослою, (16) превращается в уравнение состояния монослоя, записанное, правда, в дифференциальной и неявной форме, которую нам и нужно раскрыть. Чтобы сделать это, воспользуемся обычным (трехмерным) выражением для химического потенциала, даваемым статистической механикой

$$\mu = \mu^0 + k_B T \ln(c\Lambda^3), \qquad (17)$$

где μ^0 – локальное значение химического потенциала частицы с покоящимся центром масс в рассматриваемой системе, c – локальная концентрация (число частиц в единице объема) и Λ – средняя длина волны де-Бройля частицы (функция температуры). Локальная концентрация в монослое обычно трактуется как Γ/h, где h – толщина монослоя, определяемая по размеру частиц в направлении нормали к поверхности (очевидно, для асимметричных частиц, этот размер зависит от ориентации частиц по отношению к поверхности). Учитывая это и дифференцируя выражение (17) при постоянной температуре, находим

$$d\mu = d\mu^0 + k_B T d\ln(\Gamma/h). \qquad (18)$$

Уравнение (16) можно записать в виде $d\mu = ad\Pi$, и оно относится к реальным частицам монослоя. Представив мысленно присутствие в системе еще одного компонента, состоящего из тех

же частиц, но с неподвижным центром масс, мы можем по аналогии написать

$$d\mu^0 = a^0 d\Pi. \quad (19)$$

Необходимо только помнить, что соотношение (19) верно лишь при постоянстве числа частиц, но ниже мы будем проводить интегрирование именно при этом условии (меняя только площадь монослоя). Подставив теперь (18) и (19) в (16), приходим к уравнению состояния в дифференциальной форме

$$\frac{d\Pi}{d\Gamma} = \frac{k_B T(1 - d\ln h/d\ln\Gamma)}{1 - \Gamma a^0}. \quad (20)$$

Вклад Π_l дальнодействующих сил в двумерное давление во многих случаях рассчитан и может быть взят в готовом виде. Поэтому интегрирование (20) проведем в отсутствие сил дальнодействия, но с учетом размера частиц. Тогда, по определению, площадь a^0 перейдет в исключенную площадь a^{ex}, и мы придем к соотношению

$$\Pi = \int_0^\Gamma \frac{k_B T(1 - d\ln h/d\ln\Gamma)}{1 - \Gamma a^{ex}} d\Gamma + \Pi_l. \quad (21)$$

Это и есть производящее уравнение, способное генерировать уравнения состояния. Вид его второго слагаемого зависит от природы дальнодействующих сил. Например, в случае молекулярных сил

$$\Pi_l = -\alpha\Gamma^2, \quad (22)$$

где α – константа сил притяжения.

Уравнение (21) можно записать в безразмерном виде, используя в качестве переменной либо долю поверхности, занятой частицами, $\varphi \equiv \Gamma a_0$, либо степень заполнения монослоя $\theta \equiv \Gamma/\Gamma_\infty = \Gamma a_\infty$ (долю находящегося на единице поверхности вещества от его возможного максимального количества Γ_∞). Эти переменные удовлетворяют условию

$$\varphi f = \theta g = \Gamma a^{ex}, \quad (23)$$

а две соответствующие безразмерные формы производящего уравнения имеют вид

$$\tilde{\Pi} = \int_0^\varphi \frac{1 - d\ln h/d\ln\varphi}{1 - f\varphi} d\varphi + \tilde{\Pi}_l, \quad (24)$$

$$\tilde{\Pi}' = \int_0^\theta \frac{1 - d\ln h/d\ln\theta}{1 - g\theta} d\theta + \tilde{\Pi}'_l, \quad (25)$$

где $\tilde{\Pi} \equiv \Pi a_0/k_B T$ и $\tilde{\Pi}' \equiv \Pi a_\infty/k_B T$ – два альтернативных способа определения безразмерного давления, а $\tilde{\Pi}_l$ и $\tilde{\Pi}'_l$ – дальнодействующие компоненты безразмерных давлений. В частности, для молекулярных сил притяжения они имеют вид

$$\tilde{\Pi}_l = -\tilde{\alpha}\varphi^2, \quad \tilde{\Pi}'_l = -\tilde{\alpha}'\theta^2, \quad (26)$$

где $\tilde{\alpha} \equiv \alpha/k_B T a_0$ и $\tilde{\alpha}' \equiv \alpha/k_B T a_\infty$ – безразмерные константы сил притяжения. Как известно (и будет проиллюстрировано ниже), ценность безразмерных уравнений состоит в том, что они позволяют доводить расчеты до чисел, не прибегая к характеристикам конкретного вещества.

Особенно простой вид производящее уравнение имеет для монослоя твердых шаров. В этом случае толщина монослоя фиксирована ($dh = 0$), а дальнодействие отсутствует, в результате чего уравнения (24) и (25) сводятся к

$$\tilde{\Pi} = \int_0^\varphi \frac{d\varphi}{1 - f\varphi}, \quad (27)$$

$$\tilde{\Pi}' = \int_0^\theta \frac{d\theta}{1 - g\theta} \quad (28)$$

и приобретают характер двумерных соотношений, когда формально можно оперировать уже не с шарами, а дисками. Для системы жестких дисков известно вириальное разложение

$$\Pi = k_B T(\Gamma + B_2\Gamma^2 + B_3\Gamma^3 + \ldots), \quad (29)$$

где B_i – вириальные коэффициенты ($B_1 = 1$). Переходя от Γ к φ или θ, можно записать вириальное разложение в альтернативных безразмерных формах

$$\tilde{\Pi} = \varphi + b_2\varphi^2 + b_3\varphi^3 + \ldots, \quad (30)$$

$$\tilde{\Pi}' = \theta + b'_2\theta^2 + b'_3\theta^3 + \ldots, \quad (31)$$

где безразмерные вириальные коэффициенты рассчитываются по формулам

$$b_i = B_i/a_0^{i-1}, \quad b'_i = B_i/a_\infty^{i-1}, \quad (32)$$

В [2, с. 24] сообщалось о расчете первых шести вириальных коэффициентов B_i разложения (29) (вполне надежными считаются данные для второго и третьего вириальных коэффициентов [3]). Их значения и соответствующие величины коэффициентов b_i и b'_i (с выбором a_∞ соответственно гексагональной и квадратной упаковке) приведены в табл. 1.

Из (27) и (30) находим

$$f = \left(\frac{d\tilde{\Pi}}{d\varphi} - 1\right) \Big/ \varphi\frac{d\tilde{\Pi}}{d\varphi} = \frac{2b_2 + 3b_3\varphi + \ldots}{1 + 2b_2\varphi + \ldots}, \quad (33)$$

откуда сразу следует, что в газовом пределе $f = 4$ (этот результат нам уже известен). Из выражения (33) также легко подсчитать начальное значение производной

$$\left.\frac{df}{d\varphi}\right|_{\varphi \to 0} = 3b_3 - 4b_2^2 \equiv -k_0, \qquad (34)$$

где k_0 – абсолютная величина отрицательной производной. Как видно из (34), величина k_0 определяется лишь вторым и третьим вириальными коэффициентами. Взяв их значения из табл. 1, находим $k_0 \approx 6.616$. Дальнейший ход зависимости f от ω можно определить из выражения (33), ограничив ряд (30) первыми шестью членами и воспользовавшись значениями вириальных коэффициентов из табл. 1. График этой зависимости (рис. 1) дает представление о поведении функции $f(\varphi)$, по крайней мере, в области небольших φ. Аналогичный вид вогнутой кривой имеет и график функции $g(\theta)$.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ МОНОСЛОЯ СФЕРИЧЕСКИ СИММЕТРИЧНЫХ ЧАСТИЦ

Мы переходим теперь к непосредственному выводу уравнений состояния при помощи производящего уравнения. Для случая сферически симметричных частиц эта задача разрешима в общем виде. В этом случае толщина монослоя постоянна, и ее дифференциал исчезает из производящего уравнения. Тем самым имитируется двумерность производящего уравнения. Уравнения (24) и (25) принимают вид

$$\tilde{\Pi} = \int_0^{\varphi} \frac{d\varphi}{1 - f\varphi} + \tilde{\Pi}_l, \qquad (35)$$

$$\tilde{\Pi}' = \int_0^{\theta} \frac{d\theta}{1 - g\theta} + \tilde{\Pi}'_l. \qquad (36)$$

Теперь производящее уравнение содержит только одну неизвестную функцию [$f(\varphi)$ или $g(\theta)$], о которой уже говорилось выше. Как только эта функция становится заданной, уравнения (35) и (36) производят уравнение состояния. Из предыдущего раздела мы имеем представление о поведении и численных пределах факторов исключения, но все же будем продвигаться последовательно, исходя сначала из самых грубых приближений и имея также целью воспроизвести уже известные уравнения состояния и оценить степень их совершенства.

Естественно, самым грубым приближением (будем считать его нулевым), которое может быть верным лишь для участков изотермы, является предположение о постоянстве фактора исключения. В нулевом приближении из (35) следует уравнение состояния

Таблица 1. Значения первых шести вириальных коэффициентов для системы жестких дисков

i	B_i [2]	b_i	b'_i (I)	b'_i (II)
1	1	1	1	1
2	$2a_0$	2	$\pi/\sqrt{3} \approx 1.8138$	$\pi/2 \approx 1.5708$
3	$0.78200(2a_0)^2$	3.12800	2.5727	1.9295
4	$0.5324(2a_0)^3$	4.2592	3.1769	2.0635
5	$0.3338(2a_0)^4$	5.3408	3.6128	2.0322
6	$0.1992(2a_0)^5$	6.3744	3.9105	1.9050

Обозначения: I – гексагональная упаковка, II – квадратная упаковка.

$$\tilde{\Pi} = -\frac{\ln(1 - f\varphi)}{f} + \tilde{\Pi}_l. \qquad (37)$$

Хотя фактор исключения предполагается постоянным, он может быть разным для различных областей параметров состояния. Для области разреженного газа $f = 4$ и, если газ не ионизирован, то, используя (26), приходим к уравнению состояния

$$\tilde{\Pi} = -\frac{\ln(1 - 4\varphi)}{4} - \tilde{\alpha}\varphi^2. \qquad (38)$$

Уравнение (38) является двумерным аналогом известного уравнения состояния Планка для одноатомного газа [4]. Сам вид его указывает, что оно адресовано малым плотностям: $\varphi < 1/4$. При разложении логарифма в ряд уравнение (38) дает правильное значение второго вириального коэффициента (третий уже сильно отличается от известных значений).

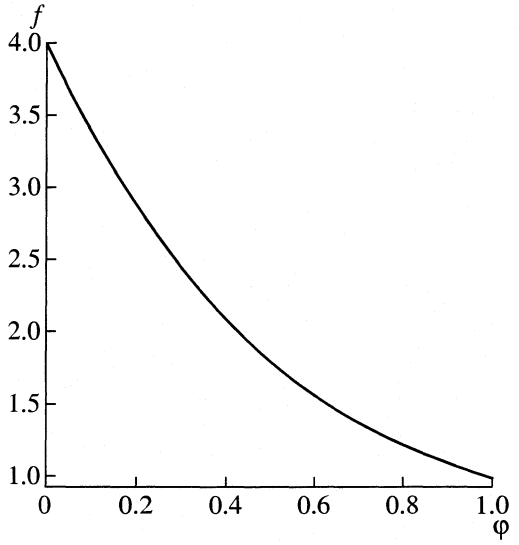


Рис. 1. Зависимость фактора исключения от доли занятой площади по вириальному разложению с учетом первых шести членов.

Уравнение состояния в противоположном пределе удобнее выводить из производящего уравнения (36)

$$\tilde{\Pi}' = -\frac{\ln(1-\theta g)}{g} + \tilde{\Pi}_l'. \qquad (39)$$

Для конденсированного монослоя можно положить $g = 1$. Тогда при $\tilde{\Pi}_l' = 0$ (силы дальнодействия отсутствуют), (39) переходит в уравнение Ван-Лаара для "идеального" монослоя [5]

$$\tilde{\Pi}' = -\ln(1-\theta), \qquad (40)$$

а при учете молекулярного притяжения по (26) – в уравнение Фрумкина

$$\tilde{\Pi}' = -\ln(1-\theta) - \tilde{\alpha}'\theta^2 \qquad (41)$$

(читатель легко убедится, что (41) есть безразмерный образ уравнения (1)). Как уже отмечалось, уравнение Фрумкина дает ошибку уже во втором вириальном коэффициенте и не применимо к описанию неидеального двумерного газа. Оно больше подходит для конденсированного состояния. Но при работе с растворимыми монослоями двумерная конденсация протекает чаще всего при очень малых концентрациях ПАВ в объеме раствора, так что экспериментаторы как раз имеют дело с конденсированным монослоем. Этим и объясняется хорошая репутация уравнения Фрумкина.

Переходя теперь от нулевого к первому приближению, примем, что фактор исключения линейно (с наклоном k) уменьшается при заполнении поверхности:

$$f = 4 - k\varphi. \qquad (42)$$

Подстановка (42) в (35) приводит к уравнению состояния

$$\tilde{\Pi} = \int_0^{\varphi} \frac{d\varphi}{1 - 4\varphi + k\varphi^2} + \tilde{\Pi}_l. \qquad (43)$$

Интеграл легко выражается в квадратурах, но вид его (подчас несколько громоздкий) зависит от предполагаемого значения коэффициента k. Простейший вид соответствует значению $k = 2$, когда знаменатель подынтегрального выражения становится квадратом разности, а (43) принимает форму

$$\tilde{\Pi} = \frac{\varphi}{1-2\varphi} + \tilde{\Pi}_l. \qquad (44)$$

Для случая молекулярных сил [см. (26)] выражение (44) детализируется как

$$\tilde{\Pi} = \frac{\varphi}{1-2\varphi} - \tilde{\alpha}\varphi^2 \qquad (45)$$

и есть не что иное, как двумерное уравнение Ван-дер-Ваальса (2), записанное в безразмерной форме. Как и двумерный аналог уравнения Планка (38), уравнение (45) дает (при разложении по степеням φ) правильное значение второго вириального коэффициента, но выгодно отличается от первого тем, что фактор исключения уже не считается постоянным.

Переходя ко второму приближению и имея перед глазами рис. 1, мы попытаемся приблизиться к реальному поведению фактора исключения и отразить вогнутость кривой зависимости f от φ. Проще всего это сделать путем введения дробно-линейной функции

$$f = (4 - k_1\varphi)/(1 + k_2\varphi) \qquad (46)$$

с двумя положительными константами k_1 и k_2. При выборе их значения потребуем, чтобы, наряду с правильным предельным значением $f = 4$ при $\varphi \longrightarrow 0$ (которое уже дается выражением (46)), давалось бы и правильное предельное значение производной фактора исключения согласно (34). Это накладывает на выбор констант ограничение $k_1 = 6.616 - 4k_2$, и выражение (46) можно переписать в виде

$$f = \frac{4 - (6.616 - 4k)\varphi}{1 + k\varphi}, \qquad (47)$$

где $k \equiv k_2$. Подстановка (47) в (35) приводит к уравнению состояния

$$\tilde{\Pi} = \int_0^{\varphi} \frac{(1 + k\varphi)d\varphi}{1 + (k-4)\varphi + (6.616 - 4k)\varphi^2} + \tilde{\Pi}_l. \qquad (48)$$

Параметр k можно оставить для подгонки к экспериментальным результатам. Но интересно посмотреть, каков будет вид уравнения, если опять потребовать его максимальной простоты, т.е. выбрать k так, чтобы превратить знаменатель подынтегрального выражения в квадрат разности. Этому требованию удовлетворяет значение $k^* = -4 + 4\sqrt{1.654} \approx 1.144$, приводящее уравнение (48) к виду

$$\tilde{\Pi} = \frac{2\beta + 4}{\beta^2}\ln(1 + \beta\varphi) - \frac{\beta + 4}{\beta}\frac{\varphi}{1 + \beta\varphi} + \tilde{\Pi}_l, \qquad (49)$$

где $\beta \equiv k^*/2 - 2 \approx -1.428$. При подстановке данного приближенного значения параметра β в уравнение (49) оно приобретает численную форму

$$\tilde{\Pi} = 0.561\ln(1 - 1.428\varphi) + 1.801\varphi/(1 - 1.428\varphi) + \tilde{\Pi}_l. \qquad (50)$$

Уравнение (49) – уравнение состояния монослоя во втором приближении по фактору исключения. Оно содержит как логарифмический, так и дробно-линейный члены и как бы объединяет двумер-

Таблица 2. Основные параметры уравнений состояния в нулевом (двумерный аналог уравнения Планка), первом (двумерное уравнение Ван-дер-Ваальса) и втором, уравнение (51), приближениях (n – число точно даваемых вириальных коэффициентов)

Уравнение	Интервал	n	$\tilde{\Pi}_c$	φ_c	$\tilde{\alpha}_c$	$\tilde{\alpha}_c/\tilde{\alpha}_B$
Планка	$0 < \varphi < 0.25$	2	0.0483	0.1250	8	4
Ван-дер-Ваальса	$0 < \varphi < 0.5$	2	0.0625	0.1667	6.750	3.75
(51)	$0 < \varphi < 0.7$	3	0.0748	0.2022	6.019	3.01

ные уравнения Планка и Ван-дер-Ваальса в одно целое.

В соответствии с (26), для неионизированного монослоя уравнение (50) принимает вид

$$\tilde{\Pi} = 0.561\ln(1 - 1.428\varphi) + \\ + 1.801\varphi/(1 - 1.428\varphi) - \tilde{\alpha}\varphi^2. \qquad (51)$$

При разложении правой части (51) в ряд по степеням φ последний (притягательный) член дает вклад только во второй вириальный коэффициент. Остальные должны быть такими, как в системе жестких дисков, так что их сравнением со значениями, приведенными в табл. 1, можно оценить точность уравнения (51). Результат таков: первые три вириальных коэффициента воспроизводятся точно, четвертый – почти точно (с завышением всего на 9%), а пятый – с завышением на 28%. Таким образом, уравнение (51) намного точнее уравнения Ван-дер-Ваальса, да и область его действия ($0 < \varphi < 0.7$) гораздо шире, чем для уравнения Ван-дер-Ваальса ($0 < \varphi < 0.5$). На протяжении долгого времени именно уравнение Ван-дер-Ваальса использовалось для описания двумерной конденсации и критических явлений (см., например, [6]). Поэтому представляет интерес определить критические константы уравнения (51). Приравняв нулю первую и вторую производные правой части (51) по φ, находим $\varphi_c = 0.202$, $\tilde{\alpha}_c = 6.019$ и $\tilde{\Pi}_c = 0.075$, где индекс "c" указывает на принадлежность величины критическому состоянию. Важным параметром состояния также является точка Бойля как температура, при которой второй вириальный коэффициент обращается в нуль. Поскольку второй вириальный коэффициент (одинаковый для всех трех рассмотренных приближений) равен $2 - \tilde{\alpha}$, для точки Бойля получаем $\tilde{\alpha}_B = 2$. Сравнение параметров двумерного аналога уравнения Планка, двумерного уравнения Ван-дер-Ваальса и уравнения (51) как нулевого, первого и второго приближений в изложенной теории дано в табл. 2. Она наглядно демонстрирует, как совершенствуется уравнение состояния по мере продвижения вверх в иерархии приближений.

ОРИЕНТАЦИОННОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

При переходе от сферически симметричных к ассиметричным частицам резко возрастает роль геометрической индивидуальности частицы. Поэтому теория для этого случая может быть сформулирована лишь в общих чертах. Мы должны вернуться к уравнениям (24), (25). Возьмем для определенности уравнение (25). По сравнению с рассмотренными выше соотношениями для сферически симметричных частиц оно содержит дополнительную функцию $h(\theta)$, которая должна быть определена. Эта функция отражает изменение ориентации частиц и по существу сама является уравнением состояния, но только ориентационным. Теория этого уравнения состояния не разработана, хотя его существование очевидно даже для разреженного двумерного газа: поскольку столкновения частиц происходят только в одной плоскости, неизбежен ориентационный эффект и, более того, возможно изменение формы частиц, если они мягкие. Лишь в пределе бесконечного разбавления $\theta \longrightarrow 0$, когда столкновений нет, выполняется условие $dh/d\theta = 0$. Вообще же, очевидно, $dh/d\theta > 0$, так как с уплотнением слоя протяженность частиц в направлении нормали к поверхности возрастает, и толщина слоя увеличивается.

При столкновении асимметричные частицы "вздыбливаются", и можно предположить, что инкремент толщины монослоя $h - h_0$ (h_0 – минимальное значение толщины при плоской ориентации частиц) пропорционален интенсивности столкновений. Последняя пропорциональна квадрату концентрации частиц и эффективному сечению столкновений, которое в плоском случае определяется продольным (вдоль поверхности) линейным размером частиц. Посадочная площадь частицы пропорциональна квадрату этого линейного размера, а ее произведение на h есть объем частицы, который можно считать постоянным. Тогда указанный линейный размер обратно пропорционален корню квадратному из толщины, и мы приходим к ориентационному уравнению состояния

$$h - h_0 = k_3\theta^2/h^{1/2}, \qquad (52)$$

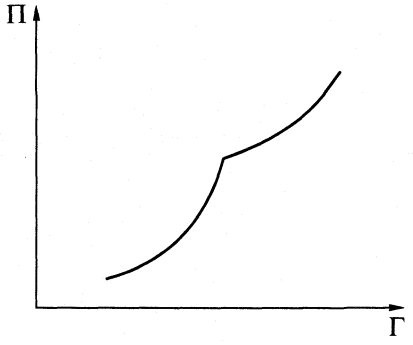


Рис. 2. Вид участка изотермы двумерного давления при наличии ориентационного фазового перехода.

где k_3 – коэффициент пропорциональности.

При выводе ориентационного уравнения состояния для конденсированного монослоя можно воспользоваться методами теории упругости. Эта идея уже использовалась в теории мембран [7], где вводился "модуль наклона", оставшийся, правда, "вещью в себе". Очевидно, монослой приобретает упругие свойства не сразу, а по достижении некоторой пороговой величины степени заполнения θ_t. В соответствии с положениями теории упругости причиной утолщения монослоя является тангенциальное напряжение Π/h, и мы можем ввести как некую постоянную поперечный модуль упругости

$$\lambda = d(\Pi/h)/d\ln h. \qquad (53)$$

Интегрирование выражения (53) дает ориентационное уравнение состояния в виде

$$\Pi = \Pi_t h/h_t + \lambda h \ln(h/h_t), \qquad (54)$$

где значения Π_t и h_t соответствуют θ_t, т.е. началу ориентации в рамках упругого механизма. Обычно переход к такой ориентации знаменуется изломом на изотерме двумерного давления, и, таким образом, величина Π_t легко определяется из эксперимента. Помимо минимальной толщины монослоя h_0 (соответствующую нулевому давлению), удобно также ввести максимальную возможную величину h_∞, отвечающую плотнейшей упаковке монослоя при "бесконечном" давлении. Тогда ориентационное уравнение состояния (54) можно записать в безразмерной форме как

$$\tilde{\Pi}' = \tilde{\Pi}_t'\tilde{h}/\tilde{h}_t + \tilde{\lambda}\tilde{h}\ln(\tilde{h}/\tilde{h}_t), \qquad (55)$$

где $\tilde{\Pi}'$ имеет тот же смысл, что и в (25), $\tilde{\lambda} \equiv \lambda a_\infty h_\infty/k_B T$, а $\tilde{h} \equiv h/h_\infty \le 1$ – приведенная толщина монослоя.

Для рассматриваемого плотного состояния можно положить $a^{ex} = a$ и, соответственно,

$$g^{ex} = a/a_\infty = h_\infty/h = 1/\tilde{h}. \qquad (56)$$

Подставим (56) в уравнение (25), относя последнее к неионному монослою с использованием (26). Тогда уравнение состояния принимает вид

$$\tilde{\Pi}' = \int_0^\theta \frac{1 - d\ln\tilde{h}/d\ln\theta}{1 - \theta/\tilde{h}} d\theta - \tilde{\alpha}'\theta^2 \qquad (57)$$

и вместе с ориентационным уравнением (55) полностью описывает состояние неионного монослоя с переменной ориентацией молекул.

Общее решение системы уравнений (55) и (57) затруднительно. Однако, рассматривая дифференциальную форму уравнения состояния, можно получить некоторые общие результаты для наблюдения на изотерме двумерного давления точек фазовых переходов второго рода (точек излома), связанных с ориентацией частиц монослоя. Продифференцировав (57), имеем выражение

$$\frac{d\tilde{\Pi}'}{d\theta} = \frac{1 - d\ln\tilde{h}/d\ln\theta}{1 - \theta/\tilde{h}} - 2\tilde{\alpha}'\theta - \theta^2\frac{d\tilde{\alpha}'}{d\theta}, \qquad (58)$$

где мы для общности считаем переменной (вследствие ориентации) и константу молекулярного притяжения $\tilde{\alpha}'$. Ввиду того, что обе производные в правой части уравнения (58) положительны, возникновение ориентации приводит к уменьшению производной $d\tilde{\Pi}'/d\theta$. Очевидно, так же будет вести себя и производная $d\Pi/d\Gamma$, связанная соотношением $d\Pi/d\Gamma = k_B T d\tilde{\Pi}'/d\theta$. Мы заключаем, таким образом, что если точка излома вызвана ориентационным фазовым переходом, положительный наклон изотермы двумерного давления (как и отрицательный наклон изотермы поверхностного натяжения) должен быть меньше со стороны больших значений степени заполнения θ (рис. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32134), программы ведущих научных школ (код проекта НШ-789.2003.03) и программы "Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники" (код проекта 203.06.06.035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rusanov A.I.* // Mendeleev Commun. 2003. № 2. С. 62.
2. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. 400 с.
3. *Tonks L.* // Phys. Rev. 1936. V. 50. P. 955.
4. *Planck M.* // Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. 1908. № 32. P. 633.
5. *Кротов В.В.* // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. № 6. С. 1075.
6. *Де Бур Я.* Динамический характер адсорбции. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 290 с.
7. *May S., Ben-Shaul A.* // Biophys. J. 1999. V. 76. P. 751.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1359–1368

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.1:541.8:541.11

ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ И ГИДРОФОБНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ ВОДА–1-АЛКАНОЛ–КСЕНОН

© 2004 г. В. П. Королев

E-mail: korolev@isuct.ru

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 26.02.2003 г.

Определены параметры взаимодействия компонентов в тройных системах H_2O–ROH–Xe, где R – Me, Et или 1-Pr. Показана их взаимосвязь с коэффициентами парных взаимодействий, рассчитанными на основе подхода МакМиллана и Майера. Обсуждено влияние природы спирта и температуры на энтальпийные и теплоемкостные характеристики двойных (вода–спирт, вода–Xe) и тройных (вода–спирт–Xe) систем. Установлено, что зависимость от температуры энтальпийного коэффициента парного взаимодействия Xe с этанолом в водном растворе имеет максимум при ~314 K.

Гидрофобные эффекты играют огромную роль в живой природе. Не случайно их проявления интенсивно изучаются *in vitro*. Ксенон и другие благородные газы являются классическими модельными гидрофобными веществами. Гидрофобными свойствами обладают также одноатомные спирты, поскольку они имеют в своем составе алкильный радикал. Но эти вещества за счет гидроксогрупп обладают также гидрофильными свойствами. Следовательно, растворив в воде неполярное вещество, например, ксенон и соединение двойственной природы (спирт), мы вправе ожидать интересных эффектов. Между тем, о термодинамических характеристиках гидрофобных взаимодействий в таких тройных системах практически ничего не известно.

Для исследования гидрофобных эффектов применяется подход МакМиллана и Майера [1]. Для термодинамики растворов более интересны тепловые характеристики, так как энергии Гиббса, как правило, менее выразительны вследствие значительной энтальпийно-энтропийной компенсации. К сожалению, теплоты, рассчитанные из растворимости газов, редко имеют уровень точности, достаточный для обработки в рамках указанного подхода. Данные же по калориметрическому определению теплот растворения неполярных газов в водно-органических растворителях практически отсутствуют. Такие измерения не проводятся, вероятно, потому, что очень велики экспериментальные трудности вследствие низкой растворимости благородного газа. Необходимо отметить, что общепринятая методика определения энтальпийных коэффициентов требует проведения измерений, например, теплот растворения ксенона в системе вода–спирт при малых концентрациях спирта. Но при работе с разбавленными растворами сильно возрастают погрешности измерений. Отсюда следует, что данные точности, требуемой для анализа, можно получить только ценой огромного объема эксперимента.

В настоящей работе предложен один из вариантов решения этой проблемы. Он будет рассмотрен на примере систем вода–спирт–ксенон, причем одна из систем была изучена при нескольких температурах, что исключительно важно, так как теплоемкостные характеристики представляют особый интерес для термодинамики гидрофобных эффектов.

ТЕОРИЯ

Обозначим мольные свойства компонентов 1 и 2 бинарной смеси как Y_1 и Y_2. Тогда y_2 – доля свойства компонента 2 будет равна

$$y_2 = kx_2/(x_1 + kx_2), \qquad (1)$$

где $k = Y_2/Y_1$, x_i – мольные доли ($i = 1, 2$). Понятно, что $k > 0$, $0 \le y_i \le 1$, а $y_1 = 1 - y_2$. Здесь y_i – идеальная доля, так как избыточное свойство смеси Y^E принимается равным нулю.

В подходе МакМиллана и Майера [1] взаимодействия между частицами характеризуются через кратные коэффициенты. Если ограничиться полиномом второй степени, то для стандартной теплоты переноса растворенного вещества 3 из индивидуального растворителя (компонента 1) в смесь растворителя с компонентом 2 можно записать [2–4]:

$$\Delta H_t^\circ = 2h_{23}m_2 + 3h_{223}m_2^2, \qquad (2)$$

Таблица 1. Стандартные теплоты растворения (кДж/моль) ксенона в смесях воды (1) со спиртами (2) при 298.15 K [6]

x_2	$-\Delta H^\circ$	x_2	$-\Delta H^\circ$
метанол		1-пропанол	
0	19.07	0.032	12.20
0.043	17.44	0.063	10.62
0.075	14.00	0.088	9.01
0.197	9.62	0.106	8.86
0.302	7.02	0.122	8.78
0.339	6.10	0.174	8.56
0.405	5.83	0.185	8.51
0.484	5.58	0.268	8.31
0.595	6.00	0.392	8.41
0.736	7.14	0.517	8.71
0.852	7.81	0.666	9.16
1	9.35	0.771	9.43
		0.891	10.19
		1	10.69

где h_{23} и h_{223} – энтальпийные коэффициенты парного и тройного взаимодействий растворенного вещества 3 с компонентом 2 в среде растворителя 1, m_2 – моляльность.

Перейдем от моляльности к доле y_2 свойства компонента 2 и разложим m в ряд по y. Получим для геометрической прогрессии соотношение:

$$\Delta H_t^\circ = [2h_{23}/(kM_1)](y_2 + y_2^2 + y_2^3 + \ldots) + [3h_{223}/(kM_1)^2](y_2^2 + 2y_2^3 + \ldots), \quad (3)$$

где M_1 – молекулярная масса растворителя – компонента 1.

Пренебрегая степенями выше второй и перегруппировав слагаемые в ряду (3), получим

$$\Delta H_t^\circ = 2H_{23}y_2 + (2H_{23} + 3H_{223})y_2^2, \quad (4)$$

где

$$H_{23} = h_{23}/(kM_1), \quad (5)$$

$$H_{223} = h_{223}/(kM_1)^2. \quad (6)$$

Можно показать, что если уравнение (4) выполняется во всем интервале составов, т.е. от $y_2 = 0$ при $x_2 = 0$ до $y_2 = 1$ при $x_2 = 1$, то оно приводится к виду [5]:

$$\Delta H_t^\circ = (4H_{23} + 3H_{223})y_2 - (2H_{23} + 3H_{223})y_1y_2. \quad (7)$$

Уравнение (7) включает аддитивную по y (линейную) величину и избыточную (относительно *аддитивной*) энтальпию. Отметим, что в термодинамике смесей энтальпия H^E определяется как избыточная относительно *идеальной*. Запишем соотношение, аналогичное (7), для теплоты переноса растворенного вещества 3 из растворителя 2 в его смесь с компонентом 1:

$$\Delta H_t^\circ = (4H_{13} + 3H_{113})y_1 - (2H_{13} + 3H_{113})y_1y_2. \quad (8)$$

Из (7), (8) после преобразований получаем ключевое соотношение для теплоты переноса вещества 3 из компонента 1 в смесь 1 + 2:

$$\Delta H_t^\circ = (H_{23} - H_{13})y_2 + (H_{13} + H_{23})y_1y_2, \quad (9)$$

где по аналогии с (5)

$$H_{13} = h_{13}k/M_2. \quad (10)$$

Таким образом найдена взаимосвязь энтальпии тройной системы бинарный растворитель – растворенное вещество с энтальпийными параметрами H_{13}, H_{23} взаимодействия растворенного вещества с компонентами бинарной смеси. Эти величины можно рассматривать как предельные:

$$H_{13} = \lim_{y_1 \to 0}(\Delta H_t^\circ/y_1)/2, \quad H_{23} = \lim_{y_2 \to 0}(\Delta H_t^\circ/y_2)/2.$$

Экспериментально измеряемыми величинами являются обычно теплоты растворения. В этом случае уравнение (9) запишется так:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{13}^\circ + (H_{23} - H_{13})y_2 + (H_{13} + H_{23})y_1y_2, \quad (11)$$

где ΔH° и ΔH_{13}° – стандартные теплоты растворения вещества соответственно в смешанном растворителе и компоненте 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные данные о стандартных теплотах растворения ксенона в смесях воды со спиртами приведены в табл. 1, 2. Теплоты растворения Xe в воде при 288.15, 298.15 и 308.15 K были определены калориметрическим методом в работе [7]. Данные [6] и [7] для 298.15 K различаются примерно на ~1%, что следует признать как очень хорошую согласованность. Данные [6, 7] образуют также единую температурную зависимость, в чем легко убедиться, построив соответствующий график.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчетов с помощью программы STATISTICA приведены в табл. 3. Видно, что уравнение (11) обеспечивает высокое качество описания экспериментальных данных. Ни в одном из пяти случаев коэффициент корреляции не оказался ниже, чем 0.99. Максимальное отклонение расчетной величины от экспериментальной находится в пределах 0.4 – 0.6 кДж/моль в зависимости от системы.

Таблица 2. Стандартные теплоты растворения (кДж/моль) ксенона в смесях воды (1) с этанолом (2) при различных температурах [6]

x_2	$-\Delta H°$	x_2	$-\Delta H°$	x_2	$-\Delta H°$
278.15 K		298.15 K		318.15 K	
0	24.22	0	19.07	0	14.74
0.020	21.02	0.021	16.51	0.020	12.08
0.040	19.09	0.032	15.84	0.052	9.71
0.061	17.50	0.059	12.80	0.080	8.25
0.083	15.82	0.080	11.45	0.112	7.72
0.114	14.16	0.138	9.21	0.156	7.45
0.141	12.10	0.208	8.36	0.223	7.26
0.262	8.65	0.289	7.69	0.303	7.10
0.328	7.83	0.448	7.51	0.417	7.29
0.413	7.51	0.501	7.59	0.445	7.35
0.494	7.38	0.615	7.79	0.508	7.39
0.530	7.49	0.849	8.73	0.547	7.63
0.625	7.72	1	9.38	0.710	8.09
0.711	8.02			0.751	8.26
0.860	8.45			0.858	8.53
1	9.26			1	9.19

Примечание. Стандартные теплоты растворения Xe в воде, полученные калориметрическим методом [7] при 288.15, 298.15 и 308.15 K соответственно равны –21.44, –18.87 и –16.45 кДж/моль.

Уравнение (11) – второй степени по y и содержит четыре подгоночных параметра: ΔH°_{13}, H_{13}, H_{23} и k. Такое же число параметров имеет полином третьей степени по x. Однако только в случае водно-метанольного растворителя полином третьей степени по x обеспечивает такую же точность (s_f = = 0.30 кДж/моль). Для системы вода–этанол–ксенон (298.15K) только полином пятой степени (шесть параметров) обеспечивает s_f = 0.32 кДж/моль, тогда как уравнение (11) дает s_f = 0.27 кДж/моль. Еще более показательна в этом плане система вода–1-пропанол–ксенон (рис. 1). Уравнение (11) дает s_f = 0.40 кДж/моль и только полином седьмой степени по x (восемь параметров) доводит s_f до 0.45 кДж/моль. В случае этой системы только двукратное увеличение числа параметров обеспечивает сопоставимую точность описания. Вместе с тем, из рис.1 видно, насколько "опасны" могут быть полиномы высоких степеней.

Данные, представленные в табл. 3, позволяют сделать следующий важный вывод: повышение температуры влияет на характеристики тройной системы вода–спирт–ксенон в том же направлении, что и увеличение числа атомов углерода в молекуле спирта (N_C).

Начнем обсуждение с параметра k. Для него выполняется однопараметровое соотношение:

$$k - 1 = Y_2/Y_1 - 1 = (Y_2 - Y_1)/Y_1 = \\ = (0.99 \pm 0.03)N_C^2, \quad (12)$$
$$r = 0.9971.$$

Температурная зависимость k для системы вода–этанол–Xe описывается уравнением:

$$k = (2.821 \pm 0.008)\exp[(0.01923 \pm 0.00008) \times \\ \times (T - 273.15)], \quad (13)$$
$$r = 0.99999,$$

где T – абсолютная температура.

Для коэффициентов здесь и далее приведены их стандартные отклонения.

Из уравнения (1) следует

$$k = (y_2/y_1)/(x_2/x_1). \quad (14)$$

В тех работах, где исследовались сольватационные эффекты, параметру k (соотношение (14)) приписывается физический смысл константы обмена одного из компонентов в сольватной оболочке растворенного вещества на другой компонент, который переходит в сольватную оболочку из объема растворителя [8–10]. Такой обмен может приводить к избытку одного из компонентов в сольватной оболочке по сравнению с его содержанием в объеме. Это явление названо избирательной сольватацией. В работах [5, 11–15] вели-

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (11), (кДж/моль), а также энтальпийные коэффициенты h_{13} и h_{23}, Дж кг/моль^2

Спирт	T, K	n	k	$-\Delta H^{\circ}_{13}$	H_{13}	H_{23}	h_{13}	h_{23}	r	s_f
Метанол	298.15	11	1.91 (0.11)	19.07 (0.25)	10.86 (0.59)	20.46 (0.49)	182 (18)	705 (40)	0.9986	0.27
Этанол	278.15	16	3.10 (0.13)	23.97 (0.19)	7.56 (0.56)	22.26 (0.43)	112 (12)	1242 (49)	0.9993	0.24
Этанол	298.15	13	4.57 (0.32)	19.24 (0.23)	6.49 (0.64)	16.49 (0.51)	65 (10)	1357 (88)	0.9982	0.27
Этанол	318.15	16	6.70 (0.51)	14.66 (0.19)	5.64 (0.41)	11.50 (0.37)	39 (5)	1388 (98)	0.9959	0.21
1-пропанол	298.15	15	10.1 (1.3)	18.93 (0.40)	6.14 (0.77)	15.04 (0.72)	36 (8)	2743 (296)	0.9917	0.40

Обозначения: n – число экспериментальных точек (в системе вода–метанол–ксенон была исключена одна точка, квалифицированная как "выброс"); r – коэффициент корреляции; s_f – стандартное отклонение аппроксимирующего уравнения; в скобках – стандартные отклонения коэффициентов.

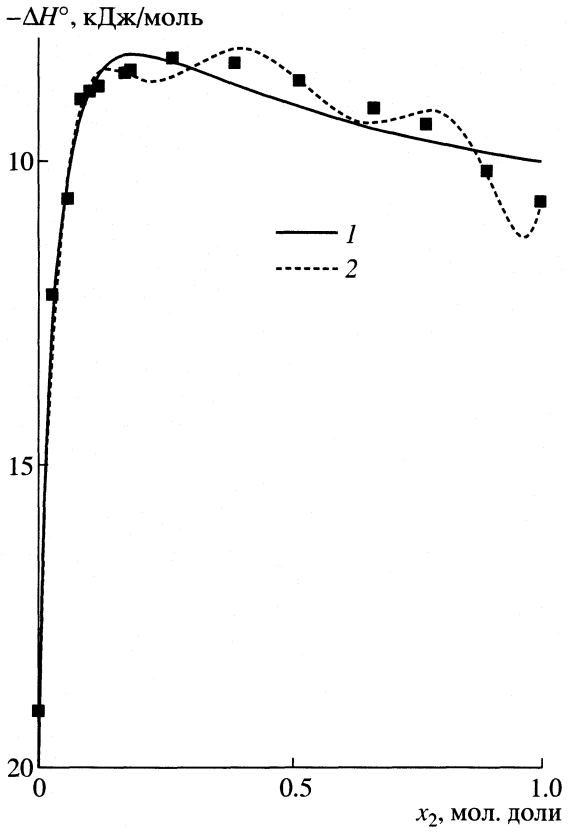


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и расчетные энтальпии растворения Xe в смесях воды с 1-пропанолом при 298.15 K; *1* – расчет по уравнению (11) с коэффициентами из табл. 3, *2* – расчет с использованием полинома седьмой степени.

чина k (с другими обозначениями) рассматривается просто как параметр избирательной сольватации. В рамках этого подхода величине y приписывается физический смысл состава сольватной оболочки [5, 11–21][1]. Тогда параметр k будет показывать в соответствии с (14) во сколько раз мольное отношение компонентов в сольватной оболочке (y_2/y_1) отличается от мольного отношения компонентов в объеме смеси (x_2/x_1). Если избирательной сольватации нет, то $y = x$, $y_2/y_1 = x_2/x_1$, $k = 1$. Если $y_2 > x_2$, $y_2/y_1 > x_2/x_1$, $k > 1$, то сольватная оболочка растворенного вещества обогащена компонентом 2.

Из табл. 3 видно, что во всех случаях $k > 1$. Это означает, что сольватная оболочка Xe в водно-спиртовом растворителе обогащена менее полярным по сравнению с водой компонентом, а именно спиртом. Аналогичный вывод был сделан ранее [21, 22] в результате анализа систем вода–спирт–ксенон, основанного на иных предпосылках.

Причина, вызывающая избирательную сольватацию ксенона спиртом, заключается, вероятно, в том, что ксенон значительно сильнее взаимодействует со спиртом, чем с водой. Справедливость этого, по крайней мере, в отношении метанола и воды подтверждают результаты компьютерного эксперимента [23].

Подход, основанный на представлениях об избирательной сольватации, широко используется при исследовании сольватационных эффектов в тройных системах: бинарный растворитель–растворенное вещество. Обратим, однако, внимание на выражения (1), (12). С одной стороны, в соответствии с (1), (12), значение k равно отношению мольных свойств компонентов бинарного растворителя ($k = Y_2/Y_1$), а y_i – доля свойства Y_i. Так, если $Y_i = V_i$, где V_i – мольный объем i-го компонента, то $y_i = \varphi_i$, где φ_i – "идеальная" объемная доля. Например, $\varphi_2 = V_2x_2/(V_1x_1 + V_2x_2) = (V_2/V_1)x_2/[x_1 + (V_2/V_1)x_2]$. С другой стороны, параметр k в табл. 3 получен как подгоночный. Возникает вопрос: какой смысл принимает тогда параметр k при переходе от двойной системы (бинарного растворителя) к тройной системе (бинарный растворитель–растворенное вещество)? Ответ на этот вопрос может быть таким: параметр k в случае тройной системы позволяет судить о тех свойствах компонентов 1 и 2, которые определяют их поведение (состояние) в сольватной оболочке растворенного вещества [24]. Так, в случае системы вода(1)–метанол (2) – Xe величина $k = 1.91$ (табл. 3) близка к отношению $M_2/M_1 = 1.78$, следовательно, y_i примерно соответствует весовой доле.

Однако, скорее всего, для таких сложных систем, как водные растворы, параметр k является комплексной характеристикой. В качестве одного из вариантов, общего для всех пяти случаев в табл. 3, предлагается линейная комбинация:

$$k = a(V_2/V_1)^2 + b(S_2/S_1) = k_V + k_S, \qquad (15)$$

где a и b – весовые факторы, $S_2/S_1 = (V_2/V_1)^{2/3}$, т.е. S_i – мольная площадь поверхности.[2] Отметим, что $V_i^2 \sim r_i^6$, а $S_i \sim r_i^2$, где r_i – радиус молекулы i-го компонента.

[1] Во всех без исключения известных нам работах по исследованию избирательной сольватации в тройных системах бинарный растворитель–растворенное вещество постулируется, что измеряемое свойство $Z(x)$ (термохимическая или спектральная характеристика) линейно зависит от состава сольватной оболочки: $Z_t = (Z_{23} - Z_{13})y_2$, где Z_{23} и Z_{13} – свойства бинарных систем. Это уравнение легко решается относительно y, что позволяет установить зависимость $y = f(x)$. Функция $Z(x)$ не должна иметь экстремумов, в противном случае на интервале составов, где $|Z_t| > |Z_{23} - Z_{13}|$, величина y не будет иметь физического смысла. Например, для системы, показанной на рис. 1, расчет y по линейному уравнению дает значение $y_2 = 1.284$ при $x_2 = 0.268$. Соответствующее значение $k = -1.66$ (уравнение(14)), что также лишено физического смысла.

[2] Роль эффектов, связанных с объемом и площадью поверхности, обсуждалась в ряде работ (см., например, [25]).

Из приведенных в табл. 4 данных следует, что в метанольном растворе, а также этанольном при пониженной температуре преобладают эффекты, зависящие от площади поверхности молекул компонентов (воды и спирта). В пропанольном растворе, а также этанольном при повышенной температуре роль этих эффектов становится незначительной. Отметим, что параметры a и b уравнения (15) линейно зависят от N_C.

Энтальпийные параметры взаимодействия H_{23} и H_{13} значительно уменьшаются при переходе от метанольных к этанольным растворам и незначительно уменьшаются далее при переходе к растворителю вода–1-пропанол (табл. 3). В системе вода–этанол–Xe оба обсуждаемых параметра уменьшаются с ростом температуры, причем H_{23} в большей степени, чем H_{13} зависит от температуры.

Энтальпийный коэффициент h_{23} парного взаимодействия спирта с ксеноном в водном растворе положителен, что указывает, как принято считать в литературе, на отталкивательный (энтальпийно неблагоприятный) характер взаимодействия гидратированной молекулы ксенона с гидратированной молекулой спирта, причем эффективное отталкивание *усиливается* с ростом N_C. (Видимо, есть некоторое несоответствие между молекулярной картиной, которая согласуется с моделью избирательной сольватации, и той, которая согласуется с термодинамикой гидрофобных эффектов.) Интересно, что h_{23} линейно возрастает с ростом k в ряду спиртов ($r > 0.9999$), что с учетом (12) дает зависимость h_{23} от N_C.

Сопоставим коэффициент h_{23} с коэффициентами h_{ii} и h_{ij} взаимодействий спирт–спирт в водном растворе [2]. Оказалось, что имеет место прямо пропорциональная зависимость h_{23} от h_{ii} ($r = 0.9983$), где i – метанол, этанол и 1-пропанол ($h_{ii} = 201, 460$ и 941 Дж кг/моль^2[2]). Коэффициент h_{23} линейно зависит и от h_{ij} ($r = 0.9981$), где j – 1-бутанол ($h_{ij} = 586, 900$ и 1423 Дж кг/моль^2 [2]).

Положительные значения коэффициента h_{13} (табл. 3) также указывают на отталкивательный характер взаимодействия сольватированной спиртом молекулы Xe с сольватированной молекулой воды в спиртовом растворе. Однако в отличие от h_{23} это эффективное отталкивание ослабляется с ростом N_C.

Принципиальный интерес представляет исследование влияния температуры на параметры систем вода–спирт–благородный газ. Это влияние можно проследить на примере смеси вода–этанол, которая была изучена экспериментально при нескольких температурах [6]. Полезно было сопоставить, как влияют на параметры систем изменение N_C (т.е. природа спирта) и температура. Уже при внимательном изучении экспериментальных данных, приведенных в табл. 1, 2, можно установить факт симбатного изменения положения минимума x_{min} экзотермичности растворения Xe с изменением N_C и температуры:

Таблица 4. Параметры уравнения (15) для систем вода–спирт–Xe

Спирт	T, K	a	b	k	k_V, %	k_S, %
Метанол	298.15	0.05	0.95	1.89	13	87
Этанол	278.15	0.11	0.89	3.12	37	63
Этанол	298.15	0.28	0.72	4.54	65	35
Этанол	318.15	0.54	0.46	6.73	85	15
1-пропанол	298.15	0.51	0.49	10.1	87	13

Спирт	Метанол	Этанол		1-пропанол
T, K	298.15	278.15	318.15	298.15
x_{min}	0.484	0.494	0.303	0.268

Величина x_{min} уменьшается как с ростом N_C (что и следовало ожидать), так и с повышением температуры.

Из сравнения величин параметров в табл. 3 также следует вывод, что в целом понижение (повышение) температуры тройной системы вода–этанол–ксенон изменяет ее параметры в том же направлении, что и уменьшение (увеличение) размера углеводородного радикала спирта. Интересно, что подобная аналогия имеет место и для двойных систем вода–спирт [26]. Значит, состояние тройной системы вода–спирт–благородный газ во многом определяется взаимодействием вода–спирт.

Обратимся теперь к соотношениям (9), (11). В соответствии с ними, энтальпия переноса (растворения) вещества состоит из аддитивной (по y) и избыточной компонент. С учетом (1), (9), (11) выражение для избыточной энтальпии $\Delta\Delta H°$ имеет вид:

$$\Delta\Delta H° = (H_{13} + H_{23})kx_1x_2/(x_1 + kx_2)^2. \qquad (16)$$

Напомним, что H_{23} – энтальпийный параметр взаимодействия Xe со спиртом в водном растворе, H_{13} – энтальпийный параметр взаимодействия Xe с водой в среде спирта. Величину $\Delta\Delta H°$ можно рассматривать как энтальпию смешения компонентов бинарного растворителя в сольватной оболочке растворенного вещества [24]. В данном случае энтальпия смешения отнесена на моль растворенного вещества. Указанное смешение можно представить как переход от однокомпонентных сольватных оболочек к смешанным (двухкомпонентным). Представляло интерес

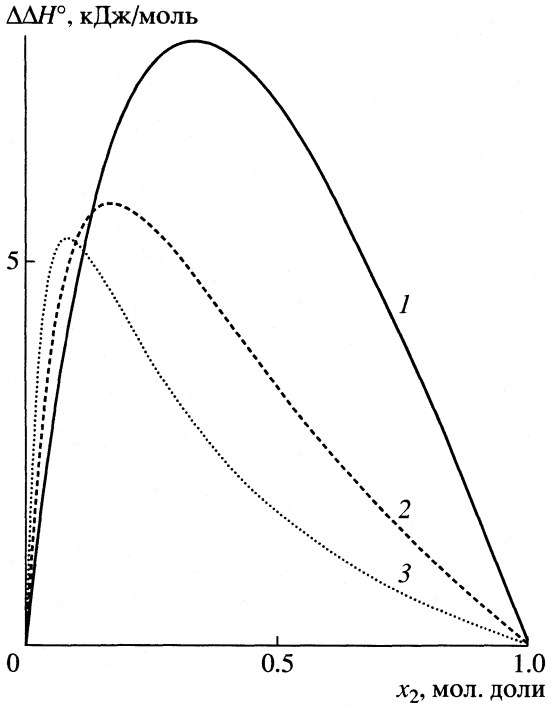


Рис. 2. Избыточные энтальпии Xe в смесях воды с метанолом (*1*), этанолом (*2*) или 1-пропанолом (*3*) при 298.15 K, расчет по уравнению (16).

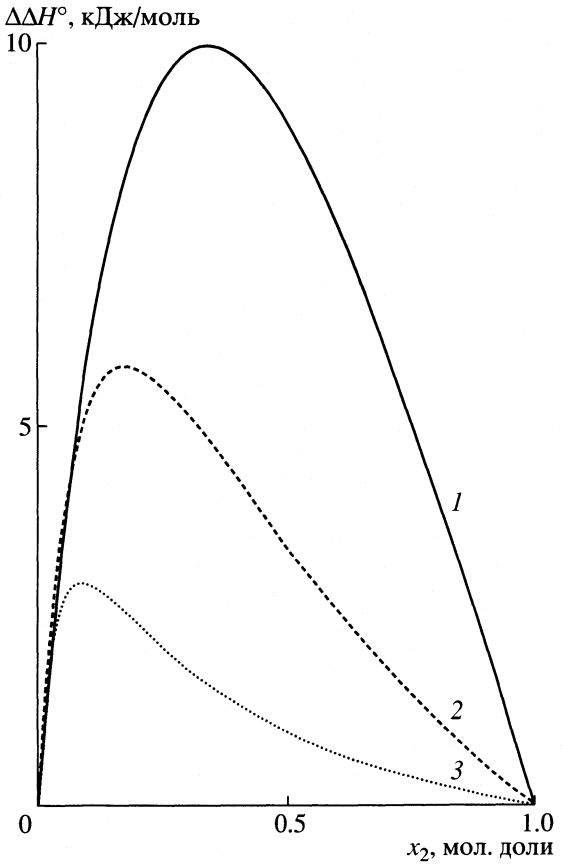


Рис. 3. Избыточные энтальпии Xe в смесях воды с этанолом при 253 (*1*), 298 (*2*) и 339 K (*3*), расчет по уравнению (16).

сравнить как влияют температура и N_C на характеристики тройной ($\Delta\Delta H°$) и двойной (H^E) систем.

Зависимости $\Delta\Delta H°(x)$ показаны на рис. 2, 3. Температурные зависимости параметров H_{13} и H_{23} будут рассмотрены ниже. Здесь лишь укажем, что в расчетах по уравнению (16) использовались значения параметров, полученные из соотношения (22). В соответствии с уравнением (13) для этанольной системы параметр k при 253 K равен значению, которое он имеет в системе вода–метанол–Xe, а при 339 K – значению, которое он имеет в системе вода–1-пропанол–Xe. При этом условии положения максимумов для каждой из линий на рис. 2, 3 совпадают, так как положение максимума определяется из соотношения:

$$x_{max} = 1/(k + 1). \quad (17)$$

Точкам максимума на рис. 2, 3 соответствуют следующие составы: 0.34 (линия 1), 0.18 (линия 2) и 0.09 (линия 3) мол. доли спирта.

Смешение спиртов с водой – процесс экзотермический. Только при высоком содержании спирта $H^E(x)$ смещается в область положительных значений с ростом N_C и температуры. Смешение спиртов с водой в сольватной оболочке Xe эндотермично. Аналогичный вывод был сделан в работе [22] на основе иных предпосылок. Интересно, что при $x_2 < 0.1$ эндотермичность растет в ряду метанол, этанол, 1-пропанол (рис. 2); H^E в этой области составов растет (по абсолютной величине) в ряду 1-пропанол, метанол, этанол [26]. При $x > 0.1$ тройная и двойная системы образуют одинаковые ряды: 1-пропанол, этанол, метанол.

При повышении температуры смешение этанола с водой в сольватной оболочке Xe становится более эндотермичным ($\Delta\Delta H°/\Delta T > 0$). Исключение составляет область малого содержания спирта , где $\Delta\Delta H°/\Delta T \sim 0$ (рис. 3). Заметим, что в неводном регионе $\Delta\Delta H°$ сильно зависит от температуры.

В отличие от тройной, в двойной системе вода–этанол смешение компонентов во всем интервале составов становится заметно более экзотермичным при понижении температуры [26].

Из соотношений (5), (10) следуют выражения:

$$h_{23} = H_{23}M_1k, \quad (18)$$

$$h_{13} = H_{13}M_2/k. \quad (19)$$

В этих формулах только молекулярная масса компонента не зависит от температуры. Зависимость $k(T)$ уже найдена (соотношение (13)). При этом условии взаимосвязь между $H(T)$ и $h(T)$ определена однозначно. Более простыми для анализа оказались зависимости $H_{23}(T)$ и $H_{13}(T)$, что дает

Таблица 5. Характеристики C_{23}, ΔC°_{13} и C_{13} (Дж/(моль K)) системы вода–(1)–этанол(2)–Xe(3), рассчитанные для различных температур по уравнениям (20)–(22) при $H \equiv (H_{23}, \Delta H^\circ_{13}, H_{13})$ и $C \equiv (C_{23}, \Delta C^\circ_{13}, C_{13})$

Уравнение	$-C_{23}$			r	ΔC°_{13}			r	$-C_{13}$			r
	253.15 K	298.15 K	373.15 K		253.15 K	298.15 K	373.15 K		253.15 K	298.15 K	373.15 K	
(20)	269(11)	269(11)	269(11)	0.9991	237(11)	237(11)	237(11)	0.9988	48(3)	48(3)	48(3)	0.9978
(21)	316(7)	269(6)	215(5)	0.99975	279(9)	237(7)	189(6)	0.9995	57(3)	48(2)	38(2)	0.9989
(22)	372(1)	268(1)	171(1)	0.99999	327(4)	236(3)	151(2)	0.99994	66(2)	48(1)	31(1)	0.9996

Примечание. В скобках приведены стандартные отклонения параметров. При 253.15 K приведены значения C_{23} и C°_{13} для переохлажденного состояния системы; при 373.15 K приведено значение C_{13} для перегретого (при нормальном давлении) состояния системы.

этим параметрам определенные преимущества перед h_{23} и h_{13}. Более того, оказалось, что для системы вода–этанол–Xe имеют место линейные корреляции между энтальпиями растворения Xe в воде ΔH°_{13} при различных температурах (табл. 2) и параметрами H_{23} и H_{13}, определенными для тех же температур (табл. 3). Для пары H_{23}, ΔH°_{13} коэффициент линейной корреляции составил 0.99997, в свою очередь H_{13} линейно зависит от H_{23} (r = = 0.9997). Поэтому анализировались уравнения, используемые для описания термодинамических характеристик неполярных газов в водном растворе.

Для энтальпийных характеристик уравнения имеют вид:

$$H_T = H_\Theta + C_\Theta\Theta(t - 1), \quad (20)$$

$$H_T = H_\Theta + C_\Theta\Theta\ln t, \quad (21)$$

$$H_T = H_\Theta + C_\Theta\Theta(1 - 1/t). \quad (22)$$

Здесь $t = T/\Theta$, где T – текущая, а Θ – фиксированная температура, $C_\Theta = (\partial H_T/\partial T)_\Theta$ – теплоемкостный параметр.

Уравнение (20) можно получить из трехпараметрового варианта уравнения Валентинера [27] для $\ln s$, где s – растворимость газа. Из (20) следует, что C = const. Соотношение (22) выводится из трехпараметрового варианта уравнения Бенсона и Краузе [28] для $\ln s$. Из (22) следует, что C = = const/T^2. Уравнение для $\ln s$, из которого можно получить логарифмическую зависимость (21), является оригинальным. Из (21) следует менее крутая зависимость C = const/T.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что температурные зависимости характеристик имеют ключевое значение для термодинамики гидрофобных эффектов. В ряде работ принимается, что теплоемкость растворения неполярного газа в воде (теплоемкость гидратации) не зависит от температуры (см., например, [29])[3]. Однако можно считать установленным, что с повышением температуры от 273 до 323 K аномально высокое значение теплоемкости гидратации неполярных газов уменьшается примерно на ~60–100 Дж/(моль K), что составляет ≥1/3 от значения теплоемкости при 298.15 K [30–34]. Интересно отметить, что модель двух состояний воды предсказывает наличие максимума на зависимости теплоемкости гидратации неполярных газов от температуры при $T \sim 223$ K [32].

Результаты расчета по уравнениям (20)–(22) теплоемкостных характеристик системы вода–этанол–Xe для трех выбранных температур приведены в табл. 5. Результаты заметно улучшаются (коэффициент корреляции увеличивается, а стандартные отклонения уменьшаются) при переходе от описания уравнением (20) к описанию уравнением (22). Аналогичный результат был получен для ΔH°_{13} и при совместном описании данных [6, 7].

Теплоемкостный параметр C_{23} взаимодействия Xe с этанолом в водном растворе является характеристикой тройной системы. Теплоемкость гидратации ΔC°_{13} характеризует двойную систему вода–Xe. Интересно, что эти параметры сопоставимы по величине, однако, противоположны по знаку. Теплоемкостный параметр C_{13} взаимодействия Xe с водой в среде этанола имеет как и C_{23} отрицательное значение, но по величине он суще-

[3] Вид функциональной зависимости термодинамических характеристик растворов от температуры неизвестен. Понятно, что теплоемкость можно считать постоянной только в очень узком интервале температур. С одной стороны, анализ показывает, что трехпараметровое уравнение [28] обеспечивает лучшее описание, чем трехпараметровое уравнение [27]. С другой стороны, согласно [7], зависимость теплоемкости от $1/T^2$ является слишком крутой.

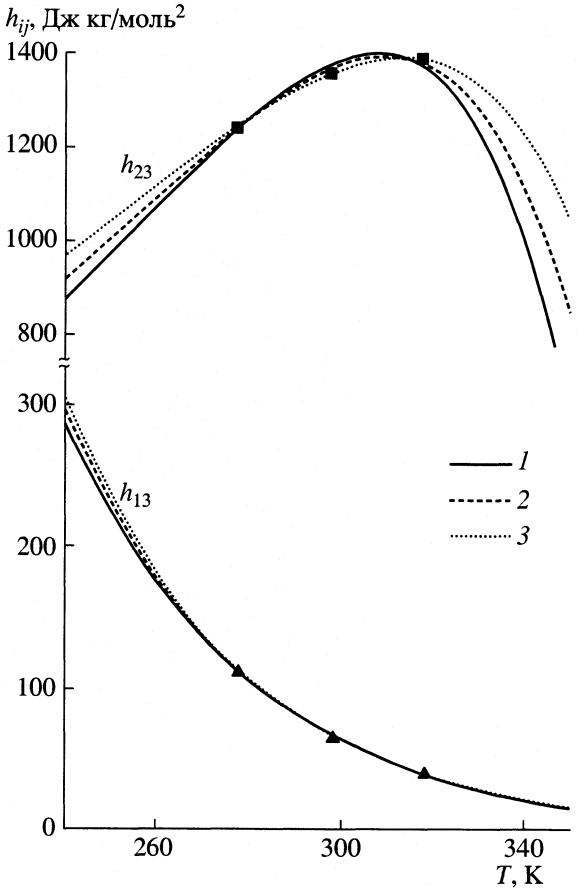


Рис. 4. Температурные зависимости энтальпийных коэффициентов парного взаимодействия в системе вода (1)–этанол (2)–Xe (3), рассчитанные с использованием соотношений (13), (18)–(22). Расчет H_{13}, H_{23} проводился по соотношениям: *1* – (20), *2* – (21), *3* – (22).

ственно меньше. Этого можно было ожидать при переходе от водного к неводному раствору.

Из данных табл. 5 видно, что для середины экспериментального интервала температур (т.е. 298.15 K), значения теплоемкостных характеристик, рассчитанных по уравнениям (20)–(22), превосходно согласуются. При экстраполяции данных в область как низких, так и высоких температур результаты расчетов, естественно, различаются. Выше отмечалось, что такая характеристика, как теплоемкость гидратации, определенно зависит от температуры. Вероятно, не будет ошибочным утверждение, что теплоемкостные параметры C_{23} и C_{13} уменьшаются (по абсолютной величине) с ростом температуры.

Известно, что $C/T = \partial S/\partial T$, где S – энтропийная характеристика. Теплоемкость ΔC°_{13} гидратации положительна. Энтропия гидратации Xe ΔS°_{13} – величина отрицательная и уменьшается (по абсолютной величине) при повышении температуры. Теплоемкостные параметры C_{23} и C_{13} имеют отрицательные значения. Соответствующие энтропийные параметры взаимодействия S_{23} и S_{13} – величины положительные и уменьшаются при повышении температуры. Так как $G = H - TS$, где G – параметр взаимодействия, соответствующий энергии Гиббса, а H и S имеют одинаковые знаки, то очевидно, что происходит энтальпийно-энтропийная компенсация.

Используя соотношения (13), (18)–(22), мы можем теперь перейти к температурным зависимостям энтальпийных (h_{23}, h_{13}) и теплоемкостных (c_{23}, c_{13}) коэффициентов парного взаимодействия. Оказалось, что выбор температурной зависимости (20), (21) или (22) имеет для этих целей второстепенное значение.

Соотношение (18) для h_{23} включает произведение $H_{23}k$, где первый сомножитель уменьшается, а второй увеличивается с ростом температуры. В результате на кривой $h_{23}(T)$ появляется максимум (рис. 4). Интересно, что в случае C_{23} = const (уравнение (20)) максимум даже более выражен (кривая 1 на рис. 4). По-видимому, нет оснований сомневаться, что максимум действительно имеет место. В зависимости от вида функции $H_{23}(T)$ его абсцисса (T_{max}) изменяется от 308 до 314 K, т.е. находится внутри экспериментального интервала. Отметим, что эти значения недалеко отстоят от температуры минимума изотермической сжимаемости воды (319 K). На рис. 4 приведены также "экспериментальные" значения h_{23} (табл. 3). Этим значениям наилучшим образом соответствует кривая 3, полученная с использованием соотношения (22).

Большие положительные величины h_{23} характерны для гидрофобных эффектов. Как мы уже видели, коэффициенты h_{23}, h_{ii}, h_{ij} заметно увеличиваются с ростом N_C в ряду спиртов, что указывает на усиление отталкивательного характера взаимодействия гидратированных частиц. Если с повышением температуры гидратация ослабляется, то это, казалось бы, должно приводить к ослаблению и эффекта отталкивания, т.е. к уменьшению h_{23}. В действительности при $T < T_{max}$ отталкивательное взаимодействие с ростом температуры усиливается и только при $T > T_{max}$ температура "правильно" влияет на h_{23} (рис. 4). Что касается коэффициента h_{13}, то его поведение не имеет аномалий. Он уменьшается как с ростом N_C (табл. 3), так и с увеличением температуры (рис. 4).

Температурные зависимости теплоемкостных коэффициентов $c = (\partial h/\partial T)$ показаны на рис. 5. Величины c_{23} являются более удобными характеристиками гидрофобных эффектов. В частности удается непротиворечиво объяснить изменение c_{23} при изменении температуры. Действительно теплоемкостный коэффициент c_{ij} (Дж кг/(моль^2 K))

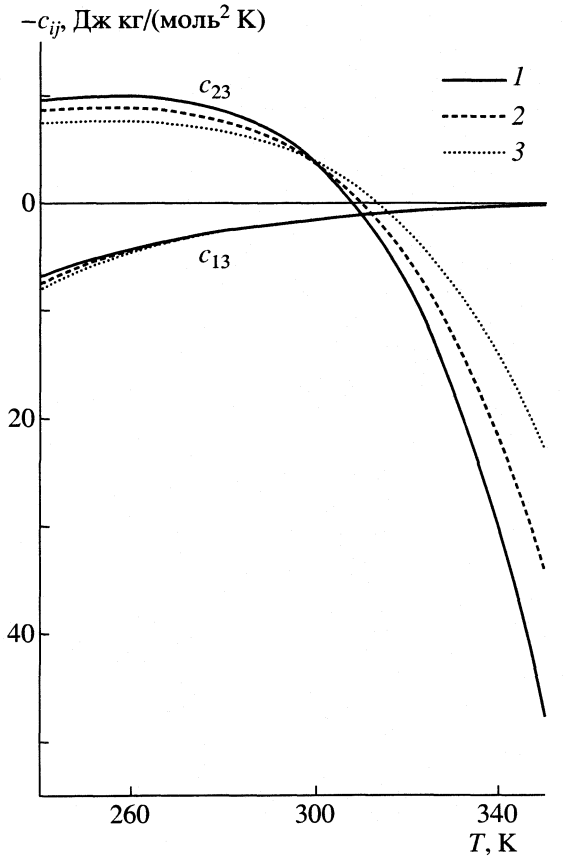


Рис. 5. Температурные зависимости теплоемкостных коэффициентов ($c = \partial h/\partial T$) парного взаимодействия в системе вода (1) – этанол (2) – Xe (3), рассчитанные с использованием соотношений (13), (18) – (22). Обозначения линий соответствуют рисунку 4.

парного взаимодействия в водном растворе , где i – MeOH, EtOH, 1-PrOH и 1-BuOH, а j – 1-BuOH, T = 298 K [35], линейно увеличивается с ростом числа атомов углерода в молекуле спирта.

$$c_{ij} = (-6.70 \pm 0.18) + (4.77 \pm 0.07)N_C, \quad r = 0.9998. \quad (23)$$

Из рис. 5 видно, что теплоемкостный коэффициент c_{23} также увеличивается с понижением температуры вплоть до $T \sim 273$ K. Однако ниже этой точки величина c_{23} почти не зависит от температуры. При $T = T_{max}$ она меняет знак.

Из рис. 5 также видно, что коэффициент c_{13} отрицателен и становится все менее отрицательным с ростом температуры. Интересно, что в области пониженных температур он сопоставим по абсолютной величине с c_{23}. Однако при $T > T_{max}$ коэффициент c_{23} становится даже более отрицательным, чем c_{13}. Не связано ли это с существованием предельной (верхней) температуры гидрофобного эффекта? Только исследования растворов при различных температурах могут помочь найти ответ на этот вопрос.

Теплоемкостный коэффициент c_{13} имеет отрицательные значения. Энтропийный коэффициент парного взаимодействия s_{13} положителен и уменьшается с повышением температуры. Вид зависимости $s_{13}(T)$ является таким, как для $h_{13}(T)$ на рис. 4. Коэффициент s_{23}, вероятно, также положителен, причем функция $s_{23}(T)$ имеет максимум (вид зависимости как для $h_{23}(T)$ на рис. 4).

Таким образом, энтропийно благоприятное взаимодействие Xe с водой в среде этанола наиболее выражено при пониженных температурах. Энтропийно благоприятное взаимодействие Xe с этанолом в водном растворе сначала *усиливается* с ростом температуры вплоть до $T = T_{max}$, а при $T > T_{max}$ оно *ослабляется*.

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32520).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McMillan W.G., Mayer J.E.* // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. № 7. P. 276.
2. *Friedman H.L., Krishnan C.V.* // J. Solut. Chem. 1973. V. 2. № 2/3. P. 119.
3. *Franks F., Pedley M., Reid D.S.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1976. V. 72. P. 359.
4. *Desnoyers J.E., Perron G., Avedikian L., Morel J.-P.* // J. Solut. Chem. 1976. V. 5. № 9. P. 631.
5. *Королев В.П.* // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. Вып. 12. С. 1976.
6. *Эбаноидзе М.Е.* Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1986. 128 с.
7. *Olofsson G., Oshodj A.A., Qvarnström E., Wadsö I.* // J. Chem. Thermodyn. 1984. V. 16. № 11. P. 1041.
8. *Covington A.K., Newman K.E.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1988. V. 84. P. 1393.
9. *Sacco A., Piccini M.C., Holz M.* // J. Solut. Chem. 1992. V. 21. № 2. P. 109.
10. *Skwierczynski R.D., Connors K.A.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1994. P. 467.
11. *De Valera E., Feakins D., Waghorne W.E.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1983. V. 70 P. 1061.
12. *Bosch E. , Roses M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. P. 3541.
13. *Meade M., Hickey K., McCarthy Y. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. P. 563.
14. *Савельев В.И., Кустов А.В., Манин Н.Г., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 4. С. 593.
15. *Литова Н.А., Кустов А.В., Королев В.П.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2289.
16. *Воробьев А.Ф.* // Труды МХТИ. 1985. Вып. 136. С. 3.
17. *Dowber J.G., Ward J., Williams R.A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1988. V. 84. P. 713.
18. *Chatterjee P., Bagchi S.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 8. P. 3311.

19. *Chatterjee P., Laha A.K., Bagchi S.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. P. 1675.
20. *Banerjee D., Laha A.K., Bagchi S.* // Ibid. 1995. V. 91. P. 631.
21. *Батов Д.В.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. Вып. 2. С. 204.
22. *Волкова Е.Ю., Кустов А.В., Королев В.П.* // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2000. Т. 43. Вып. 4. С. 103.
23. *Бушуев Ю.Г., Дубинкина Т.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 1980.
24. *Королев В.П.* // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 11. С. 1925.
25. *Perkyns J., Pettitt B.M.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 4. P. 1323.
26. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю.* Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Справочник. Л.: Химия, 1981. 264 с.
27. *Valentiner S.* // Z. Phys.1927. B. 42. S. 253.
28. *Benson B.B., Krause D., Jr.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 2. P. 689.
29. *Иванов Е.В., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю., Иванова Н.Г.* // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. Вып. 5. С. 705.
30. *Crovetto R., Fernandes Prini R., Japas M.L.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 2. P. 1077.
31. *Rettich T.R., Battino R., Wilhelm E.* // J. Solut. Chem. 1984. V. 13. № 5. P. 335.
32. *Gill S.J., Dec S.F., Olofsson G., Wadso I.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 17. P. 3758.
33. *Naghibi H., Dec S.F., Gill S.J.* // Ibid. 1987. V. 91. № 1. P. 245.
34. *Rettich T.R., Battino R., Wilhelm E.* // J. Solut. Chem. 1992. V. 21. № 9. P. 987.
35. *Фрэнкс Ф.* Взаимодействия низкомолекулярных веществ в водных растворах. Применимость модельных исследований в биохимической термодинамике // Биохимическая термодинамика / Под ред. Джоунса М. М.: Мир, 1982. 440 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1369–1374

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ ШЕСТОЙ И СЕДЬМОЙ ГЕНЕРАЦИЙ С КОНЦЕВЫМИ АЛЛИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В ОБЛАСТИ 6–340 K

© 2004 г. Н. Н. Смирнова*, Б. В. Лебедев, Н. М. Храмова*, Л. Я. Цветкова*, Е. А. Татаринова, В. Д. Мякушев**, А. М. Музафаров****

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

***Российская академия наук, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, Москва*

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

Поступила в редакцию 03.06.2003 г.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии изучена теплоемкость карбосилановых дендримеров шестой и седьмой генераций с концевыми аллильными группами в области 6–340 K с погрешностью в основном 0.2%. По полученным экспериментальным данным определены термодинамические характеристики физических превращений дендримеров, рассчитаны их термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(\Phi)$–$H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$–$S^\circ(0)$, $G^\circ(T)$–$H^\circ(0)$ для области 0–340 K, оценена нулевая энтропия. По абсолютным значениям энтропий дендримеров вычислены их стандартные энтропии образования из простых веществ при 298.15 K. Термодинамические свойства изученных дендримеров сравнены между собой и со свойствами дендримеров низших генераций.

Термодинамические свойства дендримеров, а также зависимости их от состава, структуры, физических состояний и температуры необходимы при планировании и проведении научных и прикладных разработок в области дендримеров. Несмотря на широкие исследования по синтезу, изучению разнообразных физико-химических характеристик и поиск практического применения дендритных полимеров [1–4], их термодинамические свойства остаются мало изученными. Подробные калориметрические исследования термодинамических характеристик карбосилановых дендримеров выполнены лишь в [5–8].

Несомненным достоинством калориметрических исследований дендримеров является возможность получения комплекса количественных данных о термодинамических свойствах для широкого диапазона температуры, открывающих возможность выявления их связи с составом и структурой этих специфических высокомолекулярных соединений.

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение в области 6–340 K теплоемкости карбосилановых дендримеров шестой и седьмой генераций с концевыми аллильными группами, выявление физических превращений при нагревании и охлаждении исследуемых дендримеров в указанной области температуры и получение их термодинамических характеристик; расчет термодинамических функций для области от $T \longrightarrow 0$ K до $T = 340$ K, стандартных энтропий образования дендримеров из простых веществ при 298.15 K; выявление зависимостей полученных термодинамических характеристик изученных дендримеров от их состава и структуры, физических состояний и температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы дендримеров шестой генерации G-6$(All)_{256}$

$$Si\{(CH_2)_3\}_4\left[\begin{array}{c}CH_3\\|\\Si\{(CH_2)_3\}_2\end{array}\right]_{124}\left[\begin{array}{c}CH_3\\|\\Si(CH_2-CH=CH_2)_2\end{array}\right]_{128}$$

и седьмой генерации G-7$(All)_{512}$

$$Si\{(CH_2)_3\}_4\left[\begin{array}{c}CH_3\\|\\Si\{(CH_2)_3\}_2\end{array}\right]_{252}\left[\begin{array}{c}CH_3\\|\\Si(CH_2-CH=CH_2)_2\end{array}\right]_{256}$$

приготовлены в ИСПМ им Н.С. Ениколопова РАН (Москва) по методике, подробно описанной в [9]. Очистка полученных дендримеров осуществлялась на жидкостной препаративной хроматографической системе, состоящей из изократического насоса высокого давления фирмы "Аквилон", рефрактометрического детектора RIDK-102 (Чехия) и препаративных колонок 300 × 21.2 мм фирмы "Phenomenex" (США), заполненных сорбентом "Phenogel" с размером частиц 10 мкм.

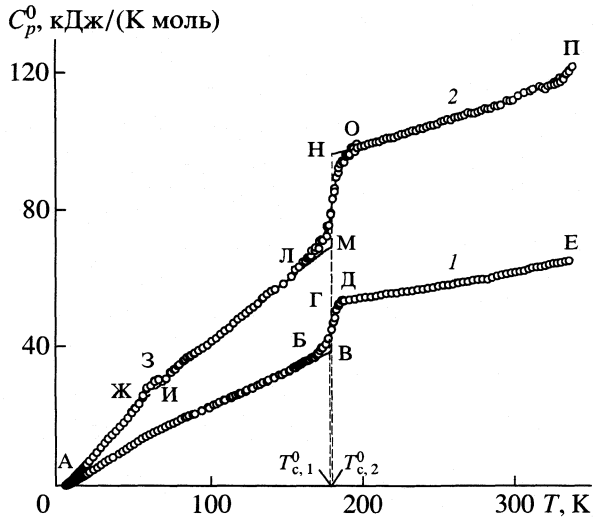


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости карбосилановых дендримеров: *1* – шестой генерации G-6(All)$_{256}$; *2* – седьмой генерации G-7(All)$_{512}$: АВ и АМ – стеклообразные, ГЕ и НП – высокоэластические, БД и ЛО – теплоемкость в интервале расстекловывания, ВГ и МН – увеличение теплоемкости при расстекловывании, ЖЗИ – теплоемкость в интервале аномалии, ЖИ – нормальный ход теплоемкости (пунктир) в интервале аномалии; $T^\circ_{c,1}$ – температура стеклования G-6(All)$_{256}$, а $T^\circ_{c,2}$ – G-7(All)$_{512}$.

В зависимости от молекулярных масс компонентов разделяемых смесей использовались колонки с размером пор 10^3 Å и 10^5 Å, элюент – тетрагидрофуран. Эффективность очистки оценивали методом ГПХ. ГПХ-анализ синтезированных дендримеров выполнялся на жидкостном хроматографе "ГПЦ" (производство Чехославакия), детектор – рефрактометр RIDK – 102, колонки – LiChrosphere 100, 300, Silasorb 600 (4 × 250 мм), элюент – тетрагидрофуран. По результатам очистки были получены монодисперсные хроматографически чистые образцы дендримеров, состав которых был подтвержден данными элементного анализа и соответствовал формульному в пределах 1%.

G-6(All)$_{256}$ Рассчитанные значения: C – 66.63; Si – 22.19; H – 11.17; найденные значения: C – 66.84; Si – 21.92; H – 11.03.

G-7(All)$_{512}$ Рассчитанные значения: C – 66.61; Si – 22.22; H – 11.17; найденные значения: C – 66.94; Si – 21.73; H – 11.13.

ЯМР-спектры (^{1}H) регистрировались на приборе "Bruker WP-200 SY" (200.13 Мгц). Растворитель – $CDCl_3$, внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Для измерений теплоемкости (C_p°) в области 6–340 K использовали теплофизическую установку БКТ-3 – полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в [10]. Надежность работы калориметра проверяли измерениями теплоемкости меди особой чистоты марки ОСЧ 11-4, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта РФ. Из анализа полученных результатов следует, что погрешность измерений C_p° при гелиевых температурах – в пределах 2%. При повышении температуры до 40 K она уменьшалась до 0.5% и при $T > 40$ K составляла ~0.2%.

В калориметрическую ампулу адиабатического вакуумного калориметра было помещено 0.1891 г G-6(All)$_{256}$ и 0.1762 г G-7(All)$_{512}$. В пяти сериях измерений получено 170 экспериментальных значений C_p° для G-6(All)$_{256}$, в шести сериях измерений – 210 точек для G-7(All)$_{512}$. Теплоемкость образца G-6(All)$_{256}$ составляла в среднем 33% от суммарной теплоемкости калориметра с веществом, а G-7(All)$_{512}$ – 27%. Экспериментальные точки C_p° аппроксимировали на ЭВМ методом наименьших квадратов степенными и полулогарифмическими полиномами. Среднеквадратичное отклонение точек C_p° для G-6(All)$_{256}$ и G-7(All)$_{512}$ от соответствующих сглаженных кривых $C_p^\circ = f(T)$ не превышало 0.35% в интервале от 6 до 80 K, 0.2% – в области от 80 до 200 K и 0.09% – в диапазоне от 200 до 340 K. Все экспериментальные точки C_p° и сглаженные кривые представлены на рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. При охлаждении G-6(All)$_{256}$ и G-7(All)$_{512}$ от комнатной температуры до температуры начала измерений ~6 K со скоростью ~0.01 K/c в условиях нашей аппаратуры оба соединения переохлаждались, а затем стекловались. В результате последующего нагревания в процессе измерения теплоемкости G-7(All)$_{512}$ в интервале 52–70 K проявлялась аномалия (участок ЖЗИ кривой 2 на рис. 1). Дальнейшее нагревание дендримеров приводило к их расстекловыванию: G-6(All)$_{256}$ в интервале 155–190 K (участок БД кривой *1*, рис. 1), а G-7(All)$_{512}$ в интервале 150–200 K (участок ЛО кривой *2*, рис. 1).

Параметры стеклования и стеклообразного состояния. В табл. 1 приведены параметры стеклования и стеклообразного состояния изученных соединений. Интервалы стеклования, температура стеклования и увеличение теплоемкости при расстекловывании $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$ определены графически, как описано в [11]. Конфигурационные энтропии $S_к^\circ$ вычислили по формуле (1), предложенной в [12]

$$S^\circ_к = \Delta C^\circ_p(T^\circ_c)\ln T^\circ_c/T^\circ_2, \quad (1)$$

где T°_2 – температура Кауцмана [13], обычно значение T°_c/T°_2 для мономерных и полимерных стекол равно 1.29 ± 0.14 [12]. В работе [12] показано также, что численное значение $S^\circ_к$ близко к значению нулевой энтропии $S°(0)$ и его можно использовать для оценки абсолютных значений энтропий $S°(T)$ стеклообразных веществ, принимая $S°(0) = S^\circ_к$.

Сравнивая значения параметров стеклования и стеклообразного состояния G-6(All)$_{256}$ и G-7(All)$_{512}$ (табл. 1), можно отметить, что температуры стеклования T°_c исследованных дендримеров совпадают в пределах погрешности их экспериментального определения.

Термодинамические характеристики аномалии теплоемкости. Она проявлялась всякий раз в интервале 52–70 K при нагревании и охлаждении дендримера седьмой генерации. Температура, при которой наблюдалось максимальное значения теплоемкости $C^\circ_{p,\max} = 34.83$ кДж/(K моль) в интервале проявления аномалии, $T^\circ_{ан} = 66$ K. Энтальпия $\Delta H^\circ_{ан} = 31.2$ кДж/моль и энтропия аномалии $\Delta S^\circ_{ан} = 472$ Дж/(K моль) вычислены как разности интегралов по T и $\ln T$ температурных зависимостей C°_p с проявлением аномалии (участок ЖЗИ кривой *2*, рис. 1) и нормальной теплоемкости (участок кривой ЖИ). Природа аномалии не совсем ясна, но то, что она воспроизводится при повторном нагревании после охлаждения до температур ниже области начала ее проявления, дает основание предположить, что ее возникновение связано с возбуждением колебаний тех или иных групп в молекулах G-7(All)$_{512}$ при нагревании и замораживанием их при охлаждении, и отнести ее к релаксационным переходам типа "порядок $\rightleftharpoons$ беспорядок".

Термодинамические функции. Для расчета термодинамических функций (табл. 2 и 3) теплоемкость в интервале температур 0–6 K получали экстраполяцией экспериментальных зависимостей $C^\circ_p = f(T)$ к 0 K по полиному третьей степени. Полином описывает экспериментально измеренные значения C°_p для G-6(All)$_{256}$ в интервале 6–11 K с погрешностью ~1.4%, а G-7(All)$_{512}$ в интервале 6–12 K с погрешностью ~1.3%. При расчете функций принимали, что в области 0–6 K он воспроизводит значения C°_p с той же погрешностью. Энтальпия $H°(T)$–$H°(0)$ и энтропия $S°(T)$–$S°(0)$ вычислены интегрированием соответствующих зависимостей

Таблица 1. Параметры стеклования и стеклообразного состояния карбосилановых дендримеров с концевыми аллильными группами

Вещество	ΔT, K	T°_c, K	$\Delta C^\circ_p(T^\circ_c)$	$S^\circ_к$
			кДж/(K моль)	
G-6(All)$_{256}$	155–190	180 ± 1	14.3	3.63
G-7(All)$_{512}$	150–200	181 ± 1	29.7	7.55

Обозначения: ΔT – интервал расстеклования; $p = 101.325$ кПа.

$C^\circ_p = f(T)$ и $C^\circ_p = f(\ln T)$, а функция Гиббса – по формуле

$$G°(T) - H°(0) = [H°(T) - H°(0)] - T[S°(T) - S°(0)]. \quad (2)$$

Стандартные энтропии образования дендримеров при $T = 298.15$ K. По абсолютным значениям энтропий карбосилановых дендримеров при 298.15 K, рассчитанным по данным табл. 1–3, и по абсолютным значениям энтропий простых веществ [C(гр), H_2(г), Si(к)] при $T = 298.15$ K [14] вычислили стандартные энтропии образования жидких G-6(All)$_{256}$ и G-7(All)$_{512}$, которые соответственно равны -176.5 ± 0.1 и -351.8 ± 0.1 кДж/(K моль). Полученные значения соответствуют уравнениям

$$1776\text{C(гр)} + 1774\text{H}_2\text{(г)} + 253\text{Si(к)} = \text{C}_{1776}\text{H}_{3548}\text{Si}_{253}\text{(ж)},$$

$$3568\text{C(гр)} + 3566\text{H}_2\text{(г)} + 509\text{Si(к)} = \text{C}_{3568}\text{H}_{7132}\text{Si}_{509}\text{(ж)}.$$

По данным настоящей работы и значениям $\Delta_f S°$ дендримеров 1–5 генераций с концевыми аллильными группами [8] построили зависимость энтропии образования от молекулярной массы (M) и числа аллильных (m) групп на внешней сфере дендримеров при 298.15 K (рис. 2). Изотермы $\Delta_f S°$ от M и m представляют собой прямые линии, описывающиеся с погрешностью 2% линейными уравнениями:

$$\Delta_f S°(298.15\text{ K}) = -0.0055M + 0.4312, \quad (3)$$

$$\Delta_f S°(298.15\text{ K}) = -0.6916m + 2.1438. \quad (4)$$

В уравнениях (3) и (4) энтропия в кДж/(K моль). Полученные зависимости позволяют оценить $\Delta_f S°$ высших генераций дендримеров с концевыми аллильными группами.

Зависимость термодинамических функций изученных дендримеров от их состава и структуры. Авторы работы [8] вывели уравнения зависимостей термодинамических функций (теплоемкости C°_p, энтальпии $H°(T)$–$H°(0)$ и энтропии $S°(T)$) от молекулярной массы карбосилановых дендримеров первой–пятой генераций при четырех разных температурах. Максимальная среднеарифме-

Таблица 2. Термодинамические функции карбосиланового дендримера шестой генерации G-6(All)$_{256}$, M = 32013.19 г/моль

T, K	C_p°, кДж/(К моль)	$H°(T) - H°(0)$, кДж/моль	$S°(T) - S°(0)$, кДж/(К моль)	$-[G°(T) - H°(0)]$, кДж/моль
Стеклообразное состояние				
5	0.138	0.0320	0.0448	0.192
10	0.939	3.20	0.346	0.256
15	2.257	9.604	0.9668	4.898
20	3.646	25.61	1.799	10.37
25	5.074	48.02	2.769	21.21
30	6.547	76.83	3.822	37.83
35	7.997	112.0	4.943	60.95
40	9.354	156.9	6.099	87.08
45	10.73	204.9	7.280	122.7
50	12.18	262.5	8.483	161.7
60	14.94	400.2	10.96	257.3
70	17.13	560.2	13.43	379.8
80	19.36	742.7	15.86	526.0
90	21.10	944.4	18.25	698.5
100	23.23	1165	20.58	892.8
110	25.23	1409	22.89	1110
120	27.00	1671	25.16	1348
130	29.12	1950	27.40	1613
140	31.25	2254	29.64	1896
150	33.10	2574	31.86	2205
160	35.18	2916	34.06	2534
170	37.20	3278	36.25	2885
180	39.18	3650	38.37	3257
Высокоэластическое состояние				
180	53.43	3650	38.37	3257
190	54.13	4203	41.37	3658
200	54.81	4748	44.17	4086
210	55.48	5298	46.85	4541
220	56.15	5855	49.45	5024
230	56.79	6422	51.96	5529
240	57.59	6992	54.40	6064
250	58.14	7571	56.76	6619
260	58.87	8157	59.05	7196
270	59.64	8749	61.29	7799
280	60.44	9348	63.47	8424
290	61.34	9959	65.61	9067
298.15	61.99	10460	67.32	9609
300	62.27	10580	67.70	9733
310	63.23	11205	69.76	10420
320	64.19	11840	71.78	11130
330	65.15	12490	73.77	11860
340	66.01	13140	75.73	12605

Таблица 3. Термодинамические функции карбосиланового дендримера седьмой генерации G-7(All)$_{512}$, M = 64339.11 г/моль

T, K	C_p°, кДж/(К моль)	$H°(T) - H°(0)$, кДж/моль	$S°(T) - S°(0)$, кДж/(К моль)	$-[G°(T) - H°(0)]$, кДж/моль
		Стеклообразное состояние		
5	0.240	0.337	0.0800	0.0633
10	1.88	4.83	0.637	1.54
15	4.581	20.90	1.905	7.675
20	7.344	50.56	3.592	21.28
25	10.24	94.50	5.541	44.03
30	13.25	153.2	7.673	76.99
35	16.12	226.8	9.935	120.9
40	18.63	313.7	12.26	176.7
45	20.20	412.3	14.57	243.4
50	24.79	524.9	16.94	322.1
60	29.56	797.0	21.89	516.4
70	34.29	1116	26.80	760.0
80	39.91	1488	31.77	1054
90	43.46	1907	36.69	1395
100	46.91	2357	41.44	1787
110	50.82	2846	46.09	2224
120	54.94	3374	50.69	2709
130	59.37	3946	55.26	3238
140	63.51	4561	59.81	3812
150	66.88	5214	64.31	4433
160	70.90	5901	68.74	5097
170	74.91	6631	73.17	5808
181	78.85	7399	77.57	6641
		Высокоэластическое состояние		
181	108.5	7399	77.57	6641
190	109.9	8491	83.46	7366
200	111.4	9598	89.14	8230
210	112.8	10720	94.61	9150
220	114.2	11850	99.89	10120
230	115.6	13000	105.0	11150
240	117.2	14170	110.0	12230
250	118.8	15350	114.7	13330
260	120.3	16540	119.4	14500
270	121.7	17750	124.1	15750
280	123.2	18980	128.4	16980
290	124.6	20220	132.8	18295
298.15	126.2	21240	136.3	19400
300	126.6	21470	137.1	19660
310	128.8	22750	141.2	21020
320	130.2	24040	145.4	22485
330	132.6	25365	149.5	23970
340	137.8	26715	153.5	25475

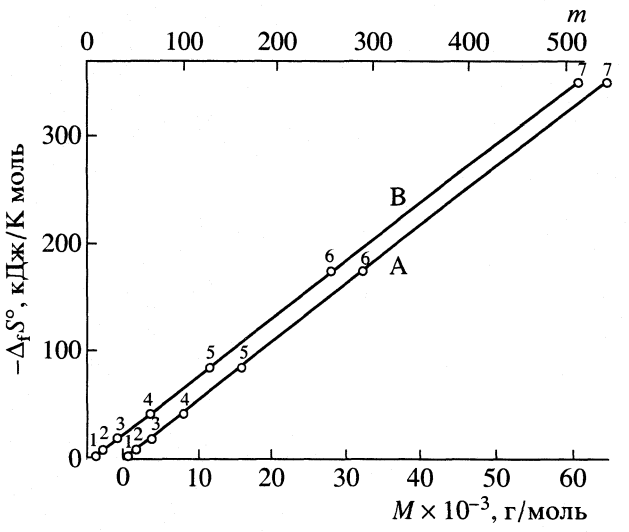


Рис. 2. Зависимости изотерм энтропии образования $\Delta_f S°$ дендримеров первой–седьмой генераций с концевыми аллильными группами при 298.15 K от молекулярной массы M (A) и от числа m аллильных групп на внешней сфере дендримеров (B): *1* – G-1(All)$_8$, *2* – G-2(All)$_{16}$, *3* – G-3(All)$_{32}$, *4* – G-4(All)$_{64}$, *5* – G-5(All)$_{128}$, *6* – G-6(All)$_{256}$, *7* – G-7(All)$_{512}$.

тическая ошибка отклонения термодинамических функций от значений, рассчитанных по уравнениям соответствующих прямых, составила ~5%. Кроме того, приведены линейные уравнения зависимости $C_p^\circ(298.15)$, $H°(298.15) - H°(0)$ и $S°(298.15)$ от m – числа аллильных групп на внешней сфере дендримеров и q – числа молей диаллилметилсилана, вошедших в состав соответствующих дендримеров [8]. Значения термодинамических функций шестой и седьмой генераций в пределах указанной погрешности описываются приведенными уравнениями. Это еще раз подтверждает выводы работы [8]: полученные линейные зависимости термодинамических свойств от M, m и q указывают на наличие аддитивных вкладов структурных элементов дендримеров в соответствующие свойства и свидетельствуют о неизменности межмолекулярных сил в дендримерах при увеличении их размеров – росте номера генерации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-40136, 01-03-32061, 02-03-32162, 02-03-32359) и Минпромнауки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Музафаров А.М., Ребров Е.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 2000. Т. 42С. № 11. С. 2015.
2. *Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Шибаев В.П.* // Там же. 2001. Т. 43С. № 9. С. 1601.
3. *Gormon C.* // Adv. Mater. 1998. V. 10. P. 235.
4. *Majoral J.P., Caminade A.M.* // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 1989.
5. *Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Рябков М.В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 2001. Т. 43А. № 3. С. 514.
6. *Рябков М.В., Кулагина Т.Г., Лебедев Б.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 12 . С. 2165.
7. *Lebedev B.V., Kulagina T.G., Ryabkov M.V. et al.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2003. V. 71. P. 481.
8. *Лебедев Б.В., Рябков М.В., Татаринова Е.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 3. С. 523.
9. *Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1998. Т. 40А. № 8. С. 1253.
10. *Varushenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
11. *Lebedev B.V.* // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
12. *Adam G., Gibbs G.H.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
13. *Kauzman W.* // Chem. Rev. 1948. V. 43. № 2. P. 218.
14. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1965–1972. Вып. 1–6.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1375–1383

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.1

АСИМПТОТИЧЕСКОЕ ЗАМЫКАНИЕ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ОРНШТЕЙНА–ЦЕРНИКЕ И ПРОБЛЕМА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

© 2004 г. Г. А. Мартынов*, И. Одваркова, А. Малиевский****

*Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

E-mail: gamartyn@mtu-net.ru

**Химико-технологический институт, Прага

E-mail: iva.odvarkova@vscht.cz, Anatol.Malijevsky@vscht.cz

Поступила в редакцию 17.06.2003 г.

Проанализирована асимптотика уравнения Орнштейна–Цернике (ОЦ) и его поведение в нуле. На основе полученных формул оказалось возможным построить уравнение замыкания для уравнения ОЦ, которое не только весьма точно описывает данные численного эксперимента на всей фазовой плоскости, но и определяет кривую кристаллизации жидкости с ошибкой не более 1%.

В настоящее время в статистической механике равновесных систем существует два одинаково строгих подхода. Один из них опирается на глобальное распределение Гиббса, описывающее состояние сразу всей макроскопической системы, другой – на локальное описание корреляционной сферы с помощью уравнения Орнштейна–Цернике (локальное постольку, поскольку радиус корреляционной сферы, как правило, не превосходит нескольких нанометров). С формальной точки зрения они эквивалентны, так как распределение Гиббса может быть тождественным образом преобразовано в уравнение ОЦ и наоборот [1–4]. Это означает, что уравнение ОЦ представляет собой просто иную запись распределения Гиббса. Но с практической точки зрения указанные подходы во многом отличаются друг от друга.

Распределение Гиббса G_N является функцией координат $N \approx \infty$ частиц; уравнение же ОЦ определяет двухчастичную функцию распределения $G_{(2)}$, зависящую от разности координат всего двух частиц. В этом отношении уравнение ОЦ имеет бесспорное преимущество – оперировать с функциями, зависящими только от $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, значительно проще, чем с функциями бесконечного числа координат. Но, с другой стороны, распределение Гиббса можно непосредственно использовать для конкретных расчетов (например, методом Монте-Карло), не делая при этом никаких дополнительных гипотез. Уравнение же ОЦ практически незамкнуто и, следовательно, оно непригодно для решения конкретных задач до тех пор, пока к нему не будет добавлено уравнение замыкания. Строго говоря, вид последнего известен (см. в [4] формулу (4)). Но точное уравнение замыкания представляет собой бесконечную сумму диаграмм, имеющих столь сложный вид, что пользоваться ими практически невозможно. Поэтому его приходится аппроксимировать различными выражениями, зачастую мало обоснованными с теоретической точки зрения. И хотя в настоящее время известно довольно много различных приближений, обеспечивающих высокую точность расчетов [5], все они оставляют определенное чувство неудовлетворенности, так как большей частью опираются на данные численного эксперимента, а не на строгие теоретические соображения. Это делает теорию полуэмпирической. Поэтому, казалось бы, при решении практических задач значительно надежнее пользоваться распределением Гиббса, тем более что в настоящее время разработаны весьма эффективные варианты метода Монте-Карло, позволяющие вычислять G_N с весьма высокой точностью [6, 7]. Однако на самом деле все не так просто.

До тех пор пока мы оперируем с распределением Гиббса, не делая при этом никаких дополнительных предположений, мы действительно можем получать с его помощью точные соотношения (например, термодинамические тождества). Но как только мы захотим рассчитать конкретные значения термодинамических параметров, нам придется или воспользоваться методами численного эксперимента, или разложить G_N в вириальный ряд по степеням плотности $\rho = N/V$, где V – объем системы; других способов вычисления распределения Гиббса не существует. Но численные методы мало пригодны для теоретических исследований и для объяснения природы таких явлений как фазовые переходы. С помощью же вириальных рядов можно исследовать только газы, так как мы способны рассчитать не более 3–5 первых членов вириального ряда; старшие члены вириального ряда содержат столь большое число диаграмм, что просуммировать их не удается даже с помощью самых мощных компьютеров. Поэтому

распределение Гиббса мало пригодно для теоретического описания жидкостей. В отличие от него уравнение ОЦ, в котором большинство диаграмм уже просуммировано, кажется специально созданным для описания жидкостей. Но для того чтобы сделать локальную теорию действительно надежной, необходимо получить достаточно обоснованное уравнение замыкания. Ниже мы постараемся показать, что анализ аналитических свойств уравнения ОЦ позволяет сформулировать ряд условий, удовлетворив которым можно практически однозначно сконструировать уравнение замыкания. Такой подход позволяет получить теоретически обоснованную замкнутую систему двух уравнений – уравнения ОЦ и уравнения замыкания. Ее преимущество заключается в том, что она позволяет не только рассчитывать с достаточно высокой степенью точности термодинамические параметры пространственно однородных (однофазных) состояний жидкости, но и определять границы существования этих фаз (т.е. кривые фазовых равновесий).

Три формы записи уравнения Орнштейна–Цернике

Как известно, уравнение ОЦ имеет вид

$$h(r_{12}) = C(r_{12}) + \rho\int_V C(r_{13})h(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|)d\mathbf{r}_{13}, \quad (1)$$

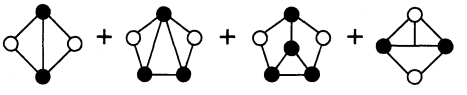
где

$$h(r) = G_{(2)}(r) - 1 = \exp\left[-\frac{\Phi(r)}{\theta} + w(r)\right] - 1 \quad (2)$$

– общая корреляционная функция, $G_{(2)}(r)$ – двухчастичная функция распределения, $\Phi(r)$ – потенциал взаимодействия, $\theta = k_BT$ – температура в энергетических единицах, $w(r)$ – термический потенциал, r – расстояние между частицами,

$$C(r) = h(r) - w(r) + B(r) \quad (3)$$

– прямая корреляционная функция и

$B = \frac{1}{2}$  $+ \ldots$ (4)

– бридж-функционал, представляющий собой бесконечную сумму диаграмм (в (4) каждая линия имеет смысл интеграла от общей корреляционной функции $h(r_{ij})$, черная точка указывает на интегрирование по координатам i-ой частицы, две белые точки – координаты частиц 1 и 2). Формула (4), устанавливающая связь между h и C, имеет смысл точного уравнения замыкания. Однако она слишком сложна для практического использования. Наша задача – аппроксимировать ее простым и достаточно обоснованным с теоретической точки зрения выражением. С этой целью мы установим точные соотношения, определяющие поведение уравнения ОЦ на малых и больших расстояниях и подберем такое выражение для уравнения замыкания, которое бы точно удовлетворяло условиям при $r \longrightarrow 0$ и $r \longrightarrow \infty$.

Так как уравнение ОЦ имеет вид свертки, то с помощью преобразования Фурье

$$h(k) = 4\pi\int_0^\infty h(r)\frac{\sin(kr)}{kr}r^2dr,$$
$$C(k) = 4\pi\int_0^\infty C(r)\frac{\sin(kr)}{kr}r^2dr \quad (5)$$

его можно записать в виде

$$h(k) = \frac{C}{1 - \rho C(k)}, \quad (6)$$

где $h(k)$, $C(k)$ – Фурье-образы функций $h(r)$, $C(r)$ и $\mathbf{k}$ – волновой вектор. Подставляя затем это выражение в обратное преобразование Фурье, получим

$$h(r) = \frac{1}{4\pi^2}\int_0^\infty h(k)\frac{\sin kr}{kr}k^2dk =$$
$$= \frac{1}{4\pi^2}\int_0^\infty \frac{C(k)}{1 - \rho C(k)}\frac{\sin kr}{kr}k^2dk. \quad (7)$$

Беря последний интеграл методом теории вычетов, запишем $h(r)$ в виде (подробнее об этом см. [8])

$$h(r) = A\frac{\exp(-\lambda r)}{r} + \sum_{j=1}^\infty\left[B_j\frac{\exp(-\lambda_j r)}{r}\sin(\mu_j t) + C_j\frac{\exp(-\lambda_j r)}{r}\cos(\mu_j r)\right], \quad (8)$$

где λ_j, μ_j – корни системы двух трансцендентных уравнений

$$\lambda_j = 4\pi\rho\int_0^\infty C(r)\sin h(\lambda_j r)\cos(\mu_j r)rdr.$$
$$\mu_j = 4\pi\rho\int_0^\infty C(r)\cos h(\lambda_j r)\sin(\mu_j r)rdr. \quad (9)$$

Амплитуда A при главном (не осциллирующем) корне, которому соответствует $\lambda \geq 0$, $\mu = 0$, равна

$$2\pi\rho A =$$
$$= \lambda^2\Big/\left[4\pi\rho\int_0^\infty C(r)\left[\cos h(\lambda r) - \frac{\sin h(\lambda r)}{\lambda r}\right]r^2dr\right]; \quad (10)$$

формулы, определяющие амплитуды B_j, C_j, имеют аналогичный вид (эти амплитуды можно рассчитать с помощью соотношения (10), положив $A = B_j + iC_j$, заменив λ на $z_j = \lambda_j + i\mu_j$ и приравняв затем нулю мнимую и действительную части получившегося выражения).

Все три приведенные выше записи уравнения ОЦ (т.е. выражения (1), (6) и три совместные формулы (8), (9) и (10)) полностью эквивалентны, так как получены друг из друга без привлечения каких бы то ни было дополнительных гипотез или упрощений. Все они определяют искомую общую корреляционную функцию $h(r)$ по заданной прямой корреляционной функции $C(r)$, причем определяют точно, в полном соответствии с исходным уравнением (1).

Асимптотика уравнения Орнштейна–Цернике

Помимо тех точных формул, которые были приведены выше, можно получить еще несколько важных соотношений, анализируя поведение уравнения ОЦ на больших и малых расстояниях. Дифференцируя (1) по r и учитывая, что $\Phi(0) = \infty$, найдем, что при $r = 0$

$$C(0) = -1 + \rho\int_0^\infty C(r)h(r)4\pi r^2 dr. \qquad (11)$$

Это означает, что прямая корреляционная функция в нуле остается конечной несмотря на то, что потенциал взаимодействия здесь обращается в бесконечность.

Более информативной оказывается область больших расстояний $r \longrightarrow \infty$. Заметим, во-первых, что в точном выражении для бридж-функционала (4) при $r \longrightarrow \infty$ первая диаграмма стремиться к квадратичному по ρ выражению $-\frac{1}{2}\rho^2$(○–●–○)^2 [5]. С другой стороны, разложение термического потенциала $w(r)$ в ряд по степеням плотности ρ начинается с члена $w(r) = \rho$(○–●–○) + …, линейного по ρ. Поэтому при $r \longrightarrow \infty$ бридж-функционал всегда можно записать в виде

$$B(r) \longrightarrow -\frac{1}{2}w^2 + B^*(r); \qquad (12)$$

членов более высокого порядка по w бридж-функционал не содержит, так как ни одна из входящих в него неприводимых диаграмм при $r \longrightarrow \infty$ не может быть записана в виде $w^k \sim$ (○–●–○)^k.

Анализ асимптотики уравнения ОЦ, проведенный в [4], показал также, что с увеличением расстояния между частицами термический потенциал

$$w \longrightarrow A\frac{e^{-\lambda_{\min}r}}{r} + \rho\frac{\Phi(r)}{\theta}8\pi[h(k=0) + 2\rho h^2(k=0)] = \qquad (13)$$
$$= A\frac{e^{-\lambda_{\min}r}}{r} + b\rho\frac{\Phi(r)}{\theta},$$

где $\lambda_{\min}$ – минимальный из всех корней системы трансцендентных уравнений (9). Это еще одно важное соотношение, которым мы воспользуемся при формулировке уравнения замыкания.

Уравнение замыкания

Попытаемся теперь сформулировать такое уравнение замыкания, которое бы удовлетворяло всем перечисленным выше условиям. Начнем с рассмотрения больших расстояний. Так как $\Phi(r) \longrightarrow \text{const}/r^6 \longrightarrow 0$, $w(r) \longrightarrow 0$ при $r \longrightarrow \infty$, мы всегда можем разложить $h(r)$ в ряд и ограничиться двумя первыми членами ряда. Подставляя полученное таким образом выражение в (3) для прямой корреляционной функции, найдем с учетом соотношения (12), что

$$C(r) \longrightarrow \left[\left(w(r) - \frac{\Phi(r)}{\theta}\right) + \frac{1}{2}\left(w(r) - \frac{\Phi(r)}{\theta}\right)^2 + \ldots\right] -$$
$$- w(r) + \left[-\frac{1}{2}w^2(r) + B^*(r)\right] = \qquad (14)$$
$$= -\frac{\Phi(r)}{\theta} + \frac{1}{2}\left(w(r) - \frac{\Phi(r)}{\theta}\right)^2 - \frac{1}{2}w^2 + B^*(r) + \ldots.$$

Обратимся теперь к формулам (9), (10). Легко показать, что все стоящие в них интегралы сходятся только, если

$$r^3 C(r)\exp(\lambda_{\max}r) \longrightarrow 0 \text{ при } r \longrightarrow \infty. \qquad (15)$$

Отсюда следует, что прямая корреляционная функция ни при каких условиях не может убывать с расстоянием по степенному закону. А это, в свою очередь, означает, что она не может содержать ни потенциал $\Phi \sim 1/r^6$, ни его степени $\Phi^k(r) \sim 1/r^{6k}$, так как в этом случае условие (15) не будет выполнено. Но это возможно только в том случае, когда бридж-функционал $B^*(r)$ компенсирует на бесконечности соответствующие члены. На этом основании положим $B^* = \Phi/\theta + B^{**}$, что дает

$$C(r) \longrightarrow \frac{1}{2}\left(w(r) - \frac{\Phi(r)}{\theta}\right)^2 - \frac{1}{2}w^2(r) + B^{**}(r)\ldots. \qquad (16)$$

Более того, $C(r)$ не может содержать также и произведение $w\Phi \sim \exp(-\lambda_{\min}r)/r^6$, так как при умножении на $\exp(\lambda_{\max}r)$ условие (15) будет нарушено из-за того, что $\lambda_{\max} > \lambda_{\min}$. Поэтому бридж-функционал должен скомпенсировать не только

член, пропорциональный $w^2/2$, но и комбинацию, компенсирующую целиком первую скобку в (16). В результате получаем

$$C(r) \longrightarrow \frac{1}{6}\left(w(r) - \frac{\Phi(r)}{\theta}\right)^3 + \ldots + B^{***}(r). \quad (17)$$

Конечно, можно потребовать более глубокой компенсации потенциала. Но уже из (17) следует, что аппроксимация

$$B(r) = \frac{\Phi(r)}{\theta} - \frac{1}{2}\left(w(r) - \frac{\Phi(r)}{\theta}\right)^2 \quad (18)$$

обеспечивает выполнение условия сходимости (15) с точностью до членов порядка $\Phi^3 \sim 1/r^{18}$, что с практической точки зрения вполне достаточно.

Но этого мало. Так как согласно (13) $w \longrightarrow A[\exp(-\lambda_{min}r)/r] + [b\rho\Phi(r)/\theta]$, то запись бридж-функционала в виде (18) еще не гарантирует исчезновения степенных членов на бесконечности. Чтобы они исчезли, необходимо считать

$$B(r) = \frac{\Phi(r)}{\theta} - \frac{1}{2}\left(w(r) - b\rho\frac{\Phi(r)}{\theta}\right)^2. \quad (19)$$

В таком виде все условия на бесконечности будут удовлетворены с точностью до членов порядка $\Phi^3 \sim 1/r^{18}$.

Теперь нам остается еще удовлетворить условию (11), согласно которому прямая корреляционная функция остается конечной при $r \longrightarrow 0$. Так как частицы по определению обладают непроницаемым ядром, потенциал $\Phi(r)$ должен обращаться в бесконечность при $r = 0$. Соответственно, в бесконечность будет обращаться и бридж-функционал, определенный формулой (19). Устранить эту расходимость, не нарушая при этом асимптотических свойств бридж-функционала, можно только, обрезав потенциал на малых расстояниях. Наиболее естественно провести такое обрезание, учтя, что функция $\Phi(r)$ имеет минимум при $r = r_{min}$. Следуя [9], положим

$$\varphi(r) = \begin{cases} \dfrac{\Phi(r)}{\theta} & \text{при } r > r_{min}, \\ \text{const} = \dfrac{\Phi(r_{min})}{\theta} & \text{при } r \le r_{min}. \end{cases} \quad (20)$$

В случае потенциала Леннард-Джонса

$$\frac{\Phi(r)}{\theta} = 4\frac{\varepsilon}{\theta}\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \quad (21)$$

значение $r_{min} = \sqrt[6]{2}\sigma \approx 1.122\sigma$.

С учетом (20) уравнение замыкания принимает окончательный вид

$$B(r) = a\varphi(r) - \frac{1}{2}(w(r) - b\rho\varphi(r))^2. \quad (22)$$

Это выражение удовлетворяет всем необходимым условиям как на бесконечности, так и в нуле. Единственным недостаточно обоснованным условием является обрезание потенциала по дну потенциальной ямы. Кроме того, (22) содержит неизвестные константы a, b. Но прежде чем переходить к их определению, заметим, что полученное уравнение замыкания (22) является обобщением целой группы известных замыканий.

Полагая в (22) $B = 0$, получим так называемое гиперцепное приближение. Если в (22) пренебречь квадратичными членами, получим среднесферическое приближение. Если $a = b = 0$, то получим приближение Мартынова–Саркисова [5]

$$B = -\frac{1}{2}w^2(r). \quad (23)$$

И, наконец, если $a = 0$, $b = 1$, то получим замыкание Мартынова–Саркисова–Вомпе [10]

$$B = -\frac{1}{2}[w(r) - \rho\varphi(r)]^2. \quad (24)$$

Хорошо известно, что при постепенном переходе от гиперцепного уравнения к (24) точность результатов непрерывно возрастает.

Определение констант a и b

Полученное выше уравнение замыкания содержит две неизвестные константы. В принципе их можно определить несколькими способами.

(а). Выбор констант можно провести таким образом, чтобы значения термодинамических параметров, полученные при решении уравнения ОЦ, максимально точно совпадали с данными численного эксперимента для данной точки ρ, θ фазовой диаграммы (локальный подход). Этот способ позволяет определить минимальную ошибку в определении термодинамических параметров, которую в принципе может дать данное замыкание. Недостатком локального подхода является то, что в этом случае константы оказываются функциями плотности ρ и температуры θ, что затрудняет проведение расчетов.

(б). Глобальный подход предполагает, что с помощью одних и тех же значений констант можно описывать состояние вещества сразу по всей фазовой диаграмме. При этом зависимость констант от ρ, θ исчезает, но одновременно падает точность.

(в). Константы можно также определить из условия наиболее точного выполнения того или иного термодинамического тождества. Этот способ не связан с численным экспериментом, что является его преимуществом. Но, как известно,

термодинамические тождества устанавливают связь между производными термодинамических величин, а не между самими величинами. В результате точность определения производных повышается, а точность определения самих термодинамических параметров падает.

(г). И, наконец, можно предложить способ, опирающийся только на уравнении ОЦ. Его преимущество заключается в том, что он не связан ни с численным экспериментом, ни с термодинамикой вообще. Из уравнения ОЦ следует соотношение (11), устанавливающее связь между значением прямой корреляционной функции в нуле и ее средним значением по всему пространству. Это соотношение можно использовать для определения одной из констант. Еще одно условие можно получить, потребовав, чтобы в нуле выполнялось условие для первой производной прямой корреляционной функции. В результате получим систему двух уравнений для определения двух констант

$$C(0) = -1 + \rho\int_0^\infty C(r)h(r)4\pi r^2 dr,$$

$$\left.\frac{dC(r)}{dr}\right|_{r=0} = 0, \quad w(0) = b\rho\varphi(0).$$

Этим способом до сих пор никто не пользовался. К сожалению, по объективным причинам, не имеющим отношения к науке, нам также не удалось его проверить.

Рассмотрим теперь, как способы (а), (б), (в) реализовались при конкретных расчетах. Начнем с рассмотрения первого варианта.

(а) В этом случае определение констант производилось в каждой точке фазовой диаграммы $\rho - \theta$ путем подгонки решения уравнения ОЦ к известным (для данных ρ и θ) значениям фактора сжимаемости $z = p/\rho\theta$ и внутренней энергии $u = (U - U^{id})/N\theta$ (здесь p – давление, U – внутренняя энергия всей системы и $U^{id} = (3/2)N\theta$ – внутренняя энергия идеального газа). Уравнение ОЦ всегда решалось методом, предложенным в [11], так как этот метод оказался наиболее эффективным. При этом шаг выбирался равным $\Delta r = 0.01$, а число частиц в ячейке – $N = 1024$.

Для определения констант использовался модифицированный метод Ньютона–Рафсона. Путем последовательных итераций решалась группа двух уравнений для двух неизвестных констант a, b

$$u_{MC} = u(a_0, b_0) + \left(\frac{\partial u}{\partial a}\right)_b \Delta a + \left(\frac{\partial u}{\partial b}\right)_a \Delta b,$$

$$z_{MC} = z(a_0, b_0) + \left(\frac{\partial u}{\partial a}\right)_b \Delta a + \left(\frac{\partial u}{\partial b}\right)_a \Delta b.$$

В этом выражении производная заменялась разностями типа

$$\left(\frac{\partial z}{\partial a}\right)_b = \frac{z(a_0 + \delta a, b) - z(a_0, b_0)}{\delta a}$$

при соответствующем выборе δa и δb. Затем на каждом итерационном шаге (и при каждом значении параметров ρ, θ) уравнение ОЦ решалось три раза для трех групп параметров (a_0, b_0), $(a_0 + \delta a, b_0)$ и $(a_0, b_0 + \delta b)$. Итерационная процедура прекращалась тогда, когда приращения δa, δb становились пренебрежимо малыми.

Расчеты указанным методом были проведены для 45 точек ρ, θ. Затем найденные таким образом значения констант для отдельных точек ρ, θ обработаны соответствующим образом и сведены в общие формулы

$$\begin{aligned} a &= 2.1681 - 2.2454\beta + 4.3122\ln\beta + 0.4775/\beta, \\ b &= 1, 3, \end{aligned} \qquad (25)$$

где $\beta = \varepsilon/\theta$. Как мы видим, в данном случае константа a оказывается функцией только температуры, а константа b вообще ни от чего не зависит.

(б). Определение констант из условия наилучшего совпадения полученных результатов не для отдельных точек, а для целой области фазовой диаграммы дает

$$a = 0, \quad b = 1. \qquad (26)$$

(в). В случае определения констант методом термодинамического согласования искомые константы находились для каждой точки фазовой диаграммы в отдельности. При этом согласование проводилось с использованием термодинамического тождества

$$\rho\left(\frac{\partial u}{\partial \rho}\right)_\beta + \theta\left(\frac{\partial z}{\partial \theta}\right)_\rho = 0, \qquad (27)$$

где избыточная внутренняя энергия одной частицы

$$u = \frac{U - U^{(id)}}{N\theta} = \frac{1}{2}\int_0^\infty \frac{\Phi(r)}{\theta} G(r) 4\pi r^2 dr \qquad (28)$$

и фактор сжимаемости

$$z = \frac{p}{\rho\theta} = 1 - \frac{1}{6}\rho\int_0^\infty r\frac{d\Phi(r)}{dr} G(r) 4\pi r^2 dr. \qquad (29)$$

Минимизация левой части тождества (27) проводилась тем же способом, что и в случае варианта (а). Полученные таким образом значения констант были сведены в формулы

$$a = 2.0997 - 17.8491\rho^{5/2} + 25.77258\rho^3 +$$

Таблица 1. Зависимость фактора сжимаемости (z) и внутренней энергии (u) от температуры при $\rho = 0.65$, 0.75 и 0.85

θ/ε	$z_{мс}$	$\Delta z_а$	$\Delta z_б$	$\Delta z_в$	$-u_{мс}$	$\Delta u_а$	$\Delta u_б$	$\Delta u_в$
				$\rho = 0.65$				
0.30	2.38	−0.01	−0.01	0.07	1.04	−0.01	0.00	0.01
0.40	2.11	0.00	−0.01	0.10	1.53	−0.02	0.00	0.01
0.50	1.76	−0.01	−0.04	0.08	2.02	−0.02	0.00	0.01
0.60	1.38	−0.02	−0.07	0.07	2.52	−0.02	−0.01	0.00
0.70	0.98	−0.02	−0.10	0.05	3.02	−0.01	−0.01	0.00
0.80	0.58	−0.01	−0.11	0.04	3.52	0.00	0.00	0.00
0.90	0.18	0.01	−0.11	0.03	4.03	0.01	0.00	0.00
Σ|Δ|		0.08	0.45	0.44		0.09	0.02	0.03
				$\rho = 0.75$				
0.30	3.20	−0.02	0.02	0.16	1.13	0.00	0.01	0.03
0.40	2.97	−0.03	0.00	0.19	1.71	−0.02	−0.01	0.02
0.50	2.65	−0.04	−0.04	0.20	2.28	−0.02	−0.01	0.02
0.60	2.28	−0.05	−0.08	0.20	2.86	−0.02	−0.01	0.01
0.70	1.88	−0.05	−0.12	0.21	3.45	−0.02	−0.02	0.01
0.80	1.47	−0.03	−0.14	0.23	4.04	−0.02	−0.02	0.00
0.90	1.04	0.01	−0.16	0.26	4.63	−0.01	−0.02	0.00
1.00	0.58	0.00	−0.19	0.27	5.23	−0.01	−0.03	−0.01
1.10	0.08	−0.02	−0.25	0.25	5.83	0.00	−0.03	−0.02
Σ|Δ|		0.25	1.00	1.97		0.12	0.16	0.12
				$\rho = 0.85$				
0.30	4.38	0.00	0.09	0.31	1.18	0.00	0.00	0.05
0.40	4.30	0.00	0.08	0.40	1.83	−0.02	−0.02	0.04
0.50	4.10	0.00	0.04	0.47	2.48	−0.03	−0.03	0.05
0.60	3.83	0.00	0.00	0.53	3.14	−0.03	−0.03	0.05
0.70	3.50	0.00	−0.05	0.58	3.80	−0.02	−0.02	0.06
0.80	3.14	0.01	−0.09	0.63	4.46	−0.01	−0.01	0.07
0.90	2.73	0.01	−0.15	0.67	5.13	0.01	0.01	0.08
1.00	2.30	0.01	−0.11	0.70	5.81	0.01	0.01	0.07
1.10	1.83	0.00	−0.28	0.72	6.50	0.01	0.01	0.06
1.20	1.33	−0.03	−0.27	0.72	7.19	0.01	0.01	0.06
1.30	0.88	0.01	−0.29	0.78	7.88	0.01	0.01	0.05
Σ|Δ|		0.07	1.45	6.51		0.15	0.19	0.64

Обозначения: $\rho^* = \rho\sigma$, индекс (а) указывает на то, что расчеты велись по первому варианту, (б) – по второму варианту и (в) – по третьему.

$$+ 0.93911\frac{\rho}{\ln\rho} + \beta^{1/2}\left\{24.62625 - 43.93348\rho^{5/2} + \right. \quad (30)$$

$$\left. + 36.29883\rho^3 - 3.18483\frac{\rho}{\ln\rho}\right\},$$

$$b = 3.10084 - 3.51663\rho - 4.90595\beta + 3.60072\rho^2 + \quad (31)$$

$$+ 0.03249\beta^2 + 5.82363\rho\beta.$$

Результаты расчетов по полученным таким образом формулам приведены в табл. 1 и 2. В них указаны опорные данные $z_{МС}$, $u_{МС}$, определенные

Таблица 2. Зависимость фактора сжимаемости (z) и внутренней энергии (u) от плотности при $\theta/\varepsilon = 2.74$ и 1.35

ρ	$z_{мс}$	$\Delta z_а$	$\Delta z_б$	$\Delta z_в$	$-u_{мс}$	$\Delta u_а$	$\Delta u_б$	$\Delta u_в$
				$\theta/\varepsilon = 2.74$				
0.10	0.97	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00
0.20	0.99	0.01	0.00	0.00	0.44	0.00	0.00	0.00
0.30	1.04	0.00	−0.02	−0.01	0.65	0.00	0.00	0.00
0.40	1.19	0.02	−0.01	−0.01	0.86	0.00	0.01	0.01
0.50	1.46	0.02	−0.02	0.02	1.07	−0.01	0.00	0.00
0.60	1.90	0.01	−0.01	0.05	1.26	0.00	0.01	0.01
0.70	2.58	−0.03	−0.01	0.12	1.43	−0.01	0.01	0.02
0.80	3.61	−0.05	0.01	0.23	1.56	−0.02	0.00	0.03
0.90	5.15	0.01	0.11	0.52	1.61	−0.01	0.02	0.08
$\Sigma\lvert\Delta\rvert$		0.15	0.19	0.96		0.05	0.05	0.17
				$\theta/\varepsilon = 1.35$				
0.10	0.72	0.00	0.00	0.00	0.58	0.00	0.00	0.00
0.20	0.50	0.01	0.01	−0.01	1.11	0.01	0.02	0.00
0.30	0.35	0.02	0.01	−0.03	1.56	0.04	0.07	0.02
0.40	0.27	0.02	−0.02	−0.07	2.02	0.02	−0.01	0.02
0.50	0.31	0.02	−0.04	−0.07	2.50	0.00	0.01	0.01
0.60	0.55	−0.01	−0.09	−0.02	2.90	−0.01	0.08	0.00
0.70	1.18	−0.05	−0.13	0.11	3.47	0.02	−0.02	−0.01
0.80	2.42	−0.04	−0.12	0.36	3.80	−0.01	0.08	0.03
0.90	4.58	0.11	0.06	1.04	4.19	0.01	0.02	0.17
$\Sigma\lvert\Delta\rvert$		0.28	0.42	1.70		0.12	0.31	0.26

методом Монте-Карло (МС), а также разности $\Delta z = z_{МС} - z$, $\Delta u = u_{МС} - u$, характеризующие для каждой точки ρ, θ абсолютную ошибку уравнения ОЦ. Помимо этого в таблицах также приведены суммы модулей ошибок $\sum|\Delta|$, дающие более глобальную оценку точности данного замыкания. Хорошо видно, что наивысшую точность обеспечивает вариант (а), наихудшую – вариант (в), что, впрочем, и следовало ожидать.

Фазовые переходы

В [8] показано, что точки исчезновения решения уравнения ОЦ определяют на фазовой плоскости кривые фазовых равновесий первого рода. Из приведенных выше соображений следует, что существует два механизма такого исчезновения. Первый из них связан с нарушением условия на бесконечности, согласно которому $r^3C(r)\exp(\lambda_{max}r) \longrightarrow 0$ при $r \longrightarrow \infty$ (см. (15)). Этот механизм, по всей вероятности, определяет вид кривых фазового равновесия жидкость–газ. Но для того чтобы установить, так ли это, необходимо научиться вычислять корни трансцендентных уравнений λ_i, что требует специальной методики. Поэтому рассмотрение следствий нарушения неравенства (15) мы отложим до следующего сообщения.

Второй механизм исчезновения решения можно установить, анализируя тот вид уравнения ОЦ, который оно принимает после подстановки в него замыкания (22). Подставляя (3) и (22) в (1), получим

$$\frac{1}{2}(w - b\rho\varphi)^2 + (w - a\varphi) - \gamma = 0, \qquad (32)$$

где через γ обозначен интегральный член уравнения ОЦ. Как мы видели, появление квадратичного члена в (32) предопределено условием исчезновения степенных членов в асимптотике прямой корреляционной функции, что необходимо для устранения расходимостей в интегралах в (9), (10). Поэтому учет квадратичной поправки, порождаемой бридж-функционалом, обязателен. Но можно сделать и более сильное утверждение: уравнение ОЦ ни при каких условиях не может содержать

Таблица 3. Плотность $\rho_{cr} = \rho\sigma^3$, при которой исчезает решение уравнения ОЦ в случае системы твердых шариков

Уравнение	ρ_{cr}	ρ'_{cr}	p^*	k_0	r_{min}
МС	0.935	1.032			
МС	0.943	1.041	8.27		
(23)	0.928	1.018	7.58	6.95	1.40

Примечание. Значения ρ_{cr} определены по эмпирическому правилу Хансена–Верле из условия, что структурный фактор $S(k_0) = 2.85$, ρ'_{cr} – при w ($r_{min} = -1$, $p^* = p/\rho\theta$).

Таблица 4. Плотность $\rho_{cr} = \rho\sigma^3$, при которой исчезает решение уравнения ОЦ в случае леннард-джонсовской жидкости

Уравнение	$\rho_{cr}(\theta)$	r^*
	$\theta/\varepsilon = 2.74$	
МС	1.113	
(а)	1.104	1.33
(б)	1.080	1.36
(в)	0.965	1.50
	$\theta/\varepsilon = 1.35$	
МС	0.964	
(а)	0.961	1.40
(б)	0.930	1.42
(в)	0.894	1.52
	$\theta/\varepsilon = 1.15$	
МС	0.936	
(а)	0.929	1.42
(б)	0.930	1.42
(в)	0.880	1.53
	$\theta/\varepsilon = 0.75$	
МС	0.875	
(а)	0.856	1.46
(б)	0.871	1.44
(в)	0.836	1.56
	$\theta/\varepsilon = 0.67$	
МС	0.860	
(а)	0.873	1.47
(б)	0.857	1.46
(в)	0.827	1.58

Примечание. Значение 0.67 соответствует координате тройной точки.

более высокие степени термического потенциала $w(r)$, так как диаграммный ряд для бридж-функционала не содержит подобных членов. Другими словами, уравнение ОЦ независимо от вида уравнения замыкания всегда должно иметь вид квадратного уравнения (32).

Если теперь разрешить (32) относительно $w(r)$, получим

$$w(r) = -1 + \rho b\varphi(r) + \\ + \{1 + 2[\gamma(r) + (a - \rho b)\varphi(r)]\}^{1/2}. \quad (33)$$

Очевидно, что как только в некоторой точке $r = r^*$ подкоренное выражение в (33) станет отрицательным, термический потенциал станет комплексным. Так как функции распределения имеют смысл вероятности, а вероятность не может быть комплексной, то те значения ρ, θ, при которых окажутся выполненными равенства

$$\gamma(r^*) = -\frac{1}{2} + (\rho b - a)\varphi(r^*); \\ w(r^*) = -1 + \rho b\varphi(r^*), \quad (34)$$

будут точками исчезновения действительного решения уравнения ОЦ. Координата r^* той точки, в которой происходит исчезновение решения, соответствует первому минимуму двухчастичной функции распределения $G(r)$. На фазовой диаграмме точки исчезновения решения образуют кривую фазового равновесия $\rho_{cr} = \rho_{cr}(\theta)$ [12]. Численные расчеты показывают, что в данном случае мы имеем дело с кривой кристаллизации жидкости (см. данные табл. 3 и 4, в которых приведены значения $\rho_{cr} = \rho_{cr}(\theta)$ для системы твердых шариков и для леннард-джонсовской жидкости). Видно, что совпадение с данными МС, полученными из условия равенства химических потенциалов сосуществующих фаз, во всех случаях является вполне удовлетворительным, причем точность определения кривой кристаллизации практически одинакова как в случае системы твердых шариков, так и потенциала Леннард-Джонса. Кроме того, она практически не зависит от температуры и способа определения подгоночных констант.

Таким образом, анализ уравнения ОЦ позволяет сформулировать ряд условий, выполнение которых необходимо для того, чтобы это уравнение имело действительное (т.е. не комплексное) решение. Опираясь на эти условия, можно практически однозначно определить вид уравнения замыкания, что превращает его из эмпирической добавки в теоретически обоснованное выражение. Решение уравнения ОЦ с этим замыканием позволяет не только рассчитывать термодинамические параметры системы с вполне удовлетворительной точностью, но и находить кривые фазового равновесия, причем без использования условия равенства химических потенциалов (так называемый однофазный подход).

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32106) и Центру комплексных

молекулярных систем и биомолекул (Чешская Республика; грант LN00A032) за материальную поддержку настоящего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morita T, Hiroike K.* // Progr. Theor. Phys. 1960. V. 23. P. 1003.
2. *Morita T., Hiroike K.* // Ibid. 1960. V. 24. P. 17.
3. *Morita T., Hiroike K.* // Ibid. 1961. V. 25. P. 537.
4. *Martynov G.A.* Classical Statistical Mechanics. Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publ., 1997. 350 p.
5. *Саркисов Г.Н.* // УФН. 1999. Вып. 169. № 6. С. 625.
6. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulations of Liquids. Clarendon Press, 2002.
7. *Frenkel D., Smit B.* Molecular Simulations. N.Y.: Academic press, 2002.
8. *Мартынов Г.А.* // УФН. 1999. Вып. 169. С. 593.
9. *Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 5237.
10. *Вомпе А.Г., Саркисов Г.Н., Мартынов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 197.
11. *Labik S., Malijevsky A., Vonka P.* // Mol. Phys. 1985. V. 56. P. 709.
12. *Саркисов Г.Н.* // УФН. 2002. Вып. 172. № 6. С. 647.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1384–1390

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПЕРОКСИДОВ

© 2004 г. В. Н. Дибривный, Н. А. Бутылина, В. В. Кочубей, С. И. Герасимчук, Ю. Я. Ван-Чин-Сян

Национальный университет "Львовская политехника"

Поступила в редакцию 20.06.2003 г.

Определены энтальпии образования четырех азотсодержащих пероксидов в жидком и газообразном состояниях. Рассчитаны энтальпийные вклады инкремента $C–(H)_2(O)(N)$ в аддитивные схемы Бенсона, Лебедева–Мирошниченко, Кизина–Дворкина и энергии O–O- и C–N-связей.

Высокие темпы развития производства полимерных материалов требуют постоянного расширения ассортимента пероксидных инициаторов. Аминопероксиды нашли применение в качестве низкотемпературных инициаторов полимеризации, поскольку введение диалкиламиногрупп в молекулу пероксида понижает его термическую устойчивость [1]. Определение термодинамических свойств азотсодержащих пероксидов позволит решить круг вопросов, связанных со строением, механизмами реакций, оптимизацией технологических режимов синтеза и применения этих соединений.

В работе приведены результаты экспериментального определения энтальпий образования и испарения следующих азотсодержащих пероксидов: $(C_2H_5)_2NCH_2OOC(CH_3)_3$, *трет*-бутилпероксидиэтиламинометана(I), *цикло*-$C_5H_{10}NCH_2OOC(CH_3)_3$ – *трет*-бутилпероксипиперидилметана(II), *цикло*-$OC_4H_8NCH_2OOC(CH_3)_3$ – *трет*-бутилпероксиморфолилметана(III) и $[((CH_3)_3COOCH_2)_2NCH_2]_2$ – N,N'- тетра(*трет*-бутилпероксиметилен)1,2-диаминоэтана(IV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I–III получали смешиванием эквимолярных количеств, а соединение IV – смешиванием один к четырем соответствующих аминов с *трет*-бутилпероксиметанолом в среде диэтилового эфира по схеме [2]. Соединения I–III очищали перегонкой в вакууме, а соединение IV – вакуумированием в течение 2 ч при 40°C и давлении 0.1 кПа. Синтезированные образцы идентифицировали: по элементному анализу, определением активного кислорода, определением молекулярной массы криоскопическим методом (табл. 1) и методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах исследованных соединений найдены следующие полосы поглощения: 880 $см^{-1}$ (*трет*-бутоксигруппа); 1048, 1080, 1124, 1192 $см^{-1}$ – ν(C–O) фрагмента C–OO–C; две полосы в области 1030–1200 $см^{-1}$ – ν(C–N); отсутствуют полосы поглощения в области 3500–3300 $см^{-1}$ (ν_s NH_2) и полосы 650–900, 1650–1580 $см^{-1}$, характерные для первичных и вторичных аминов. Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинах Silufol UV-254.

Сжигание исследованных соединений проводили в калориметре с изотермической ($\pm 3 \times 10^{-3}$ K) оболочкой. Энергетический эквивалент калориметрической системы (W = 14508.3 Дж/В) определяли с точностью ±0.06% в серии из восьми опытов сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-1 (содержание основного компонента 99.995%). Начальное давление кислорода, очи-

Таблица 1. Характеристика объектов исследования

Вещество	C, %		H, %		O, %		M, г/моль	
	1	2	1	2	1	2	3	2
I	62.0	61.61	12.0	11.98	9.5	9.1	170	175.3
II	64.0	64.07	11.0	11.21	8.9	8.5	182	187.3
III	56.9	57.12	10.0	10.12	8.3	8.5	185	189.3
IV	55.8	56.33	10.1	10.24	–	13.7	460	468.6

Обозначения: 1 – найдено, 2 – вычислено, 3 – определено криоскопическим методом; О – активный кислород.

щенного от горючих примесей, диоксида углерода и воды, составляло 29.4×10^5 Па, а начальная температура главного периода во всех опытах 298.15 K.

Все исследованные пероксиды – прозрачные жидкости, летучие в нормальных условиях, поэтому их перед сжиганием герметизировали в двойных териленовых ампулах. Териленовая ампула также играла роль вспомогательного вещества и способствовала более полному сгоранию исследованных соединений. Сжигание проводили в платиновом тигле для уменьшения сажеобразования. После каждого сжигания проводили количественный анализ продуктов сгорания на наличие моно- и диоксида углерода, сажи и азотной кислоты. Массу сгоревшего в опыте вещества определяли по количеству образовавшегося углекислого газа [3], точность определения $\pm 1 \times 10^{-4}$ г. Количество углекислого газа, образовавшегося при сжигании 1 г териленовой пленки и 1 г хлопчатобумажной нити, определяли экспериментально – 2.2872 и 1.6284 г соответственно. Содержание монооксида углерода в продуктах сгорания контролировали в отдельных опытах, оно не превышало чувствительности метода ($\pm 1 \times 10^{-6}$ г). Количество азотной кислоты, образовавшейся в результате опыта, определяли титрованием 0.1 н. раствором NaOH. Незначительное количество сажи, образующейся на стенках платинового тигля, определяли весовым методом с точностью $\pm 5 \times \times 10^{-6}$ г. Количество энергии (Дж/г) побочных процессов учитывали вводом поправок на сгорание териленовой ампулы $Q_а = 22944.2$ [4], хлопчатобумажной нити $Q_н = 16704.2$ [5], образование сажи $Q_с = 32800$ [6] и раствора азотной кислоты $Q_к = 59$ [3]. Результаты определения энергии сгорания соединений I–IV представлены в табл. 2, в которой, кроме указанных, введены обозначения: m – масса сгоревшего вещества, Q_Σ – общее количество выделившейся энергии, ΔT – исправленный подъем температуры в опыте, $-\Delta U_в$ – энергия сгорания вещества в условиях бомбы при начальной температуре опыта, k – полнота сгорания.

Значение энергий сгорания соединений отнесены к реакции:

$$C_aH_bO_cN_d(ж) + (a + b/4 - c/2)O_2(г) = \\ = aCO_2(г) + (b/2)H_2O(ж) + (d/2)N_2(г). \quad (1)$$

Определение стандартных энергий и энтальпий образования исследованных пероксидов в жидком состоянии $\Delta_fH°$ (ж, 298.15 K) (табл. 3) проводили согласно уравнению (1) с учетом поправки Уошберна π, поправки на работу расширения ΔnRT (Δn – изменение количества молей газа в реакции сгорания) и с использованием следующих справочных данных: $\Delta_fH°$ (CO_2, г, 298.15 K) = = –398.512 ± 0.045 кДж/моль; $\Delta_fH°$ (H_2O, ж, 298.15 K) = –285.829 ± 0.04 кДж/моль [7]. Стандартное отклонение среднего значения энергии и энтальпии сгорания вычислено с учетом коэффициента Стьюдента для 5%-ного уровня значимости.

Энтальпии испарения пероксидов определяли по температурным зависимостям давления пара. Для пероксидов I–III с относительно высоким давлением пара использовали статический метод с мембранным нуль-манометром, а для IV – эффузионный метод Кнудсена.

Конструкция экспериментальной эффузионной установки, проверка надежности ее работы, особенности методики проведения эксперимента приведены в [8–10]. Вакуумная система обеспечивала достижение разрежения 0.1 Па за 35 ± 5 с. Массу эффундировавшего вещества Δm определяли взвешиванием эффузионной камеры с точностью $\pm 5 \times 10^{-6}$ г. Температуру термостатирования поддерживали с точностью ±0.1 K. Точности определения продолжительности эффузии и температуры эксперимента составляли ±1 с и ±0.05 K соответственно. "Эффективное" время эффузии, пересчитанное из нестационарного режима работы на стационарный, составляло 33 с. Легколетучие примеси удаляли на начальной стадии эксперимента до воспроизводимости скорости испарения в пределах ±1% при фиксированной температуре. Идентичность ИК-спектров исходного образца и конденсата пара, собранного с поверхности ловушки, свидетельствовала о молекулярном составе пара. Давление насыщенного пара p определяли согласно рекомендациям [11], экстраполяцией давления пара в камере $p_к$ (диаметр отверстия в мембране 0.3247 мм) на "нулевую" площадь отверстия с использованием поправочного множителя 1.04. Первичные результаты эффузионых измерений давления насыщенного пара соединения IV представлены в табл. 4.

Тензиметрическая установка состояла из мембранного нуль-манометра с ложкообразной мембраной, отделяющей мембранную камеру от компенсационного объема и U-образного ртутного манометра, микроскопа МИР-2 для наблюдения за отклонением штока мембраны от нулевого положения с точностью ±0.5 мм. Температуру термостатирования поддерживали с точностью ±0.1 K. Для подтверждения установления фазового равновесия жидкость–пар каждую серию опытов проводили как в режиме повышения, так и в режиме понижения температуры. Проверку надежности работы тензиметрической установки проводили определением температурной зависимости давления насыщенного пара и энтальпии испарения эталонного гептана. Полученная энтальпия испарения гептана $\Delta_vH°$ (298.15 K) = 34.4 ± ± 0.6 кДж/моль хорошо согласуется с литературными данными [12] (34.06 ± 0.01 кДж/моль). Первичные данные p–T-зависимостей исследованных пероксидов представлены в табл. 5. Давления на-

Таблица 2. Результаты экспериментального определения энергий сгорания соединений I–IV

m, г	ΔT, В	Q_Σ, Дж	$Q_н$, Дж	$Q_а$, Дж	$Q_к$, Дж	$Q_с$, Дж	k, %	$-\Delta U_В$, Дж/г
				I				
0.147250	0.4487	6509.7	60.1	1289.5	10.6	9.8	99.33	35275
0.141300	0.4310	6252.9	51.8	1225.2	10.6	4.9	99.33	35413
0.141100	0.4195	6086.1	62.6	1066.9	9.4	4.9	99.38	35316
0.145550	0.4322	6270.4	57.6	1093.3	10.6	13.1	99.49	35372
0.124655	0.3851	5587.0	51.8	1169.0	8.3	4.9	99.14	35305
0.132805	0.4033	5851.1	56.0	1126.6	10.6	1.9	99.33	35349
0.132700	0.4025	5838.5	56.8	1131.2	11.8	18.0	99.29	35351
				II				
0.154950	0.4559	6614.2	59.3	1141.5	11.2	–	99.05	35199
0.113250	0.3509	5090.9	56.0	1071.5	7.7	8.2	99.28	35256
0.187655	0.5310	7703.7	51.0	1097.9	7.1	4.9	99.05	35260
0.121100	0.3748	5437.6	55.1	1157.5	8.9	9.8	99.33	35132
0.157450	0.4623	6707.0	67.7	1154.1	11.8	9.8	99.05	35160
0.143600	0.4234	6142.7	56.0	1081.8	8.9	–	99.00	35143
				III				
0.158400	0.4161	6036.8	58.5	1134.6	13.6	–	99.18	30746.0
0.119650	0.3398	4929.8	72.7	1193.1	8.9	–	99.32	30758.4
0.112305	0.3199	4641.1	77.7	1133.4	7.7	1.6	99.21	30732.6
0.109150	0.3145	4562.8	64.3	1162.1	5.9	6.6	99.28	30795.8
0.134950	0.3649	5294.0	73.1	1090.4	10.6	3.3	99.25	30785.0
0.109450	0.3154	4575.8	65.1	1169.0	6.5	6.6	99.15	30795.5
0.112005	0.3251	4716.6	64.3	1231.0	7.1	11.5	99.30	30802.7
				IV				
0.126800	0.3592	5211.3	55.1	1255.1	11.8	–	99.23	30911
0.140050	0.3812	5530.4	63.5	1165.6	13.6	11.5	99.52	30847
0.155250	0.3909	5671.2	63.5	1187.4	14.2	11.5	99.35	30826
0.121905	0.3461	5021.2	61.8	1226.4	10.6	4.9	99.12	30849
0.173050	0.4636	6725.9	68.5	1330.8	18.3	–	99.38	30867
0.118800	0.3357	4870.3	63.6	1144.9	8.9	–	99.56	30886

Таблица 3. Стандартные энергии сгорания, энтальпии сгорания и образования азотсодержащих пероксидов, кДж/моль

Вещество	$-\Delta_c U°$(298.15 K)	π	$-\Delta nRT$	$-\Delta_c H°$(ж, 298.15 K)	$-\Delta_f H°$(ж, 298.15 K)	
					опыт	расчет
I	6192.2 ± 7.4	3.0	9.3	6201.3 ± 7.4	341.5 ± 7.4	348.9
II	6588 ± 11	4	9	6597 ± 11	339 ± 11	328.7
III	5821.7 ± 4.9	3.9	6.8	5828.4 ± 4.9	428.6 ± 4.9	423.4
IV	14458 ± 15	4	17	14475 ± 15	1042 ± 15	1040.8

сыщенного пара соединений I–II определяли при невысоких (273–310 K) температурах, так как они начинают разлагаться уже при 323–328 K.

Результаты определения температурных зависимостей давления насыщенного пара обрабатывали по методу наименьших квадратов и аппроксимировали линейным уравнением $\ln p = A - B/T$. Коэффициенты линейного уравнения A, B и коэффициент корреляции ρ приведены в табл. 6. Энтальпии испарения $\Delta_v H$, средние в исследованных интервалах температур ΔT, приведены в табл. 7. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили с учетом критерия Стьюдента для 5%-ного уровня значимости.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет экспериментально определенных величин энтальпий даже при помощи самых распространенных аддитивных схем невозможен. В схемах расчета энтальпий испарения [11] и энтальпий образования пероксидов в жидком [13] и газообразном [14] состояниях отсутствует величина одного и того же группового вклада C–$(H)_2$(O)(N). Ее рассчитывали по экспериментально определенным энтальпиям образования и испарения и известным величинам групповых вкладов (табл. 8). Совпадение экспериментальных и рассчитанных энтальпий (табл. 3, 7) в пределах точности определения свидетельствует об их аддитивном характере для изученных азотсодержащих пероксидов, а определенные энтальпийные вклады инкремента C–$(H)_2$(O)(N) можно использовать в аддитивных схемах.

Энергии O–O- и C–N-связей определяли по уравнениям диссоциации изученных соединений по указанным связям и составлением соответствующих термохимических уравнений. Определить энергию пероксидной связи непосредственно решением соответствующих термохимических уравнений невозможно из-за отсутствия энтальпий образования радикалов $R_1CH_2O^{\cdot}$ и $[(^{\cdot}O–CH_2)_2N–CH_2–]_2$. Поэтому мы рассматривали еще уравнения одновременной диссоциации изученных соединений по O–O- и C–N-связям:

для соединений I–III

$$R_1CH_2OOR_2 \longrightarrow R_1CH_2O^{\cdot} + R_2O^{\cdot},$$

$$D(O–O) = \Delta_f H^\circ(R_1CH_2O^{\cdot}) + \Delta_f H^\circ(R_2O^{\cdot}) - \Delta_f H^\circ(R_1CH_2OOR_2), \quad (2)$$

$$R_1CH_2OOR_2 \longrightarrow R_1^{\cdot} + {}^{\cdot}CH_2OOR_2,$$

$$D(C–N) = \Delta_f H^\circ(R_1^{\cdot}) + \Delta_f H^\circ({}^{\cdot}CH_2OOR_2) - \Delta_f H^\circ(R_1CH_2OOR_2), \quad (3)$$

$$R_1CH_2OOR_2 \longrightarrow R_1^{\cdot} + {}^{\cdot}CH_2O^{\cdot} + R_2O^{\cdot},$$

Таблица 4. Результаты эффузионных измерений температурной зависимости давления пара IV

τ, с	$\Delta m \times 10^3$, г	T, K	p_K, Па	p, Па
1800	5.205	293.0	7.28	7.57
1820	6.950	296.0	9.66	10.05
1831	8.715	298.4	12.10	12.58
1815	10.195	300.3	14.32	14.89
1845	13.750	303.5	19.10	19.86
1863	16.055	305.2	22.15	23.03
1800	19.855	308.1	28.48	29.62

Таблица 5. Температурная зависимость давления (кПа) насыщенного пара соединений I–III

T, K	p	T, K	p	T, K	p
I		II		III	
273.1	0.53	273.1	0.73	293.0	2.88
289.1	1.40	293.0	2.87	297.2	3.75
219.5	1.52	294.0	3.00	299.3	4.24
294.1	1.75	295.4	3.27	302.0	5.10
297.6	2.06	297.2	3.60	305.3	5.90
299.0	2.22	298.7	4.00	308.1	7.07
303.4	2.76	299.8	4.13	310.3	7.98

Таблица 6. Коэффициенты линейного уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара

Соединение	T, K	A	$B \times 10^{-2}$, K	ρ
I	273–304	22.72 ± 0.63	44.9 ± 1.8	0.9992
II	273–300	26.29 ± 0.53	53.8 ± 1.5	0.9997
III	293–310	26.15 ± 0.69	53.3 ± 2.1	0.9995
IV	293–308	29.84 ± 0.09	81.5 ± 3.0	0.9999

Таблица 7. Экспериментальные (1) и расчетные (2) энтальпии испарения и энтальпии образования в газовой фазе, кДж/моль

Пероксид	$\Delta_v H$		$-\Delta_f H^\circ$ (г, 298.15 K)	
	1	2	1	2
I	37.3 ± 1.5	38.0	304.2 ± 7.6	315.6
II	44.7 ± 1.3	44.7	294 ± 11	288.3
III	44.3 ± 1.7	44.3	384.3 ± 5.2	389.4
IV	67.7 ± 1.2	66.9	974 ± 15	963.2

Таблица 8. Результаты определения группового вклада $C–(H)_2(O)(N)$ в аддитивные схемы расчета энтальпий образования в жидком и газообразном состояниях и энтальпии испарения, кДж/моль

Вещество	$-\Delta_f H°$ (ж, 298.15 K)	$\Delta_v H$	$-\Delta_f H°$ (г, 298.15 K)
I	72.3	12.9	72.9
II	90	13.6	90
III	75.9	13.6	79.2
IV	80	–13.8	87
Среднее	79.7 ± 5.3	13.6 ± 0.3	84.3 ± 5.9

Примечание. При расчете среднего значения учитывали, что в соединении IV он повторяется четырежды.

$$D(\text{C–N}) + D(\text{O–O}) = \Delta_f H°(\text{R}_1^{\bullet}) + \Delta_f H°(^{\bullet}\text{CH}_2\text{O}^{\bullet}) + (4)$$
$$+ \Delta_f H°(\text{R}_2\text{O}^{\bullet}) - \Delta_f H°(\text{R}_1\text{CH}_2\text{OOR}_2),$$

где $R_1 = (C_2H_5)_2N$- (I), *цикло*-$C_5H_{10}N$- (II), *цикло*-OC_4H_8N- (III), а $R_2 = (CH_3)_3C$-;

для соединения IV

$$[(\text{R}_2\text{OOCH}_2)_2\text{N–CH}_2–]_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 4\text{R}_2\text{O}^{\bullet} + [(^{\bullet}\text{O–CH}_2)_2\text{N–CH}_2–]_2, \quad (5)$$
$$D(\text{O–O}) = 4\Delta_f H°(\text{R}_2\text{O}^{\bullet}) -$$
$$- \Delta_f H°(\text{IV}) + \Delta_f H°([(^{\bullet}\text{O–CH}_2)_2\text{N–CH}_2–]_2),$$

$$[(\text{R}_2\text{OOCH}_2)_2\text{N–CH}_2–]_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 4\text{R}_2\text{OOCH}_2^{\bullet} + (:\text{N–CH}_2)_2, \quad (6)$$
$$D(\text{C–N}) = \Delta_f H°(\text{R}_2\text{OOCH}_2^{\bullet}) +$$
$$+ (1/4)\Delta_f H°((:\text{N–CH}_2)_2) - (1/4)\Delta_f H°(\text{IV}),$$

$$[(\text{R}_2\text{OOCH}_2)_2\text{N–CH}_2–]_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 4\text{R}_2\text{O}^{\bullet} + 4^{\bullet}\text{CH}_2\text{O}^{\bullet} + (:\text{N–CH}_2)_2,$$
$$D(\text{C–N}) + D(\text{O–O}) = \Delta_f H°(\text{R}_2\text{O}^{\bullet}) + \quad (7)$$
$$+ \Delta_f H°(^{\bullet}\text{CH}_2\text{O}^{\bullet}) + (1/4)\Delta_f H°((:\text{N–CH}_2)_2) -$$
$$- (1/4)\Delta_f H°(\text{IV}).$$

Совместное решение термохимических уравнений (2)–(7) позволило определить энергии O–O- и C–N-связей, причем выражение для расчета D(O–O) всех четырех пероксидов имеет одинаковый вид:

$$D(\text{O–O}) = \Delta_f H°(^{\bullet}\text{CH}_2\text{O}^{\bullet}) +$$
$$+ \Delta_f H°(\text{R}_2\text{O}^{\bullet}) - \Delta_f H°(\text{R}_2\text{OOCH}_2^{\bullet}). \quad (8)$$

Для определения D(O–O) и D(C–N) необходимо определить энтальпии образования четырех радикалов: $^{\bullet}CH_2O^{\bullet}$, $R_2OOCH_2^{\bullet}$, *цикло*-$OC_4H_8N^{\bullet}$, $(–CH_2–N:)_2$. Их рассчитывали составлением новых термохимических уравнений с использованием надежно определенных энтальпий образования соединений, в состав которых входят перечисленные радикалы.

При помощи энтальпий образования трех спиртов $CH_3(CH_2)_nOH$ [15], где n = 1–3 (табл. 9), радикалов (табл. 10), соответствующих энергий C–C- (табл. 9) и O–H-связей [16] (D(O–H) = 424.7 (n = 1), 427.2 (n = 2), 422.2 кДж/моль (n = 3)) рассчитана энтальпия образования бирадикала $^{\bullet}CH_2O^{\bullet}$, равная 185.5 кДж/моль.

Величину $\Delta_f H°$ ($R_2OOCH_2^{\bullet}$) = –77.25 кДж/моль рассчитывали по определенным энтальпиям образования (кДж/моль): *трет*-бутилпероксиметанола (–419.2 ± 2.2 [17]), *трет*-бутилпероксиэтанола (–445.4 ± 3.3 [17]), радикала $^{\bullet}OH$ (табл. 10), радикала $^{\bullet}CH_2OH$ и энергиям связи (D(C–O) = = 381.2 ± 4.2 [16] и D(C–C) = 346.6 ± 16.7 [16]). Величины D(C–O) и D(C–C) определены для спиртов, но вполне могут быть использованы и для соответствующих пероксиспиртов, так как анализ показывает их независимость от второго окружения [16]. Среднее значение энтальпии образования радикала $^{\bullet}CH_2OH$ (–21.3 кДж/моль) уточнялось по энтальпиям образования и энергиям (C–C)-связей семи спиртов различного строения (табл. 9). Если учесть достаточно хорошую точность определения энтальпии образования радикала $(CH_3)_3CO^{\bullet}$ [16] (табл. 10), то рассчитанную по уравнению (8) величину D(O–O) = 167 кДж/моль можно считать достоверной.

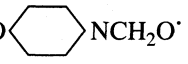
Энтальпию образования радикала *цикло*-$OC_4H_8N^{\bullet}$ (34.1 кДж/моль) рассчитали по энтальпии образования морфолина (–149.3 ± 1.1 кДж/моль [18]), D(N–H) = 401.4 кДж/моль и $\Delta_f H°$ ($H^{\bullet}$) (табл. 10). Энтальпии образования радикалов $(C_2H_5)_2N^{\bullet}$ [16] для пероксида I и *цикло*-$C_5H_{10}N^{\bullet}$ [16] для пероксида II представлены в табл. 10. Таким образом, точность расчета энергии C–N (кДж/моль) для соединений I, II и III (386, 315 и 341 соответственно) фактически определяется точностью определения энтальпии образования соответствующих пероксидов.

Энтальпию образования радикала $(–CH_2–N:)_2$ рассчитывали по энтальпиям образования этилендиамина (18.41 кДж/моль [10, 11]), атомарного водорода (табл. 10) и энергии N–H-связей. Энергии отрыва первого D_1(N–H) и второго D_2(N–H) атомов водорода неодинаковы и неизвестны. Поэтому пришлось использовать D_1(N–H) = 401.7 кДж/моль и D_2(N–H) = 347.3 кДж/моль, определенные для молекулы аммиака [16]. Очевидно, что и величина

Таблица 9. Энтальпии образования спиртов и $^{\bullet}CH_2OH$, энергии разрыва С–С-связей, кДж/моль

Спирт	$-\Delta_f H°$ (г, 298.15 K)	Δ (C–C)	$-\Delta_f H°(^{\bullet}CH_2OH)$, (г, 298.15 K)
CH_3CH_2OH	235.3 ± 0.3	356.1 ± 9.2	21.5
$CH_3(CH_2)_2OH$	255.9 ± 1.3	342.7 ± 9.2	20.8
$CH_3(CH_2)_3OH$	275.3 ± 0.6	342.3	20.9
$CH_3(CH_2)_4OH$	295.6 ± 0.8	346.0	20.8
$HOCH_2CH_2OH$	392.9 ± 6.3	347 ± 16	23.0
$(CH_3)_2CHCH_2OH$	283.8 ± 0.9	336.4	21.1
$C_2H_5(CH_3)CHCH_2OH$	302.0 ± 1.5	331.4	20.8

Таблица 10. Энтальпии образования радикалов, кДж/моль

Радикал	$\Delta_f H°$ (г, 298.15 K)	Радикал	$\Delta_f H°$ (г, 298.15 K)
$(C_2H_5)_2N^{\bullet}$	159	$H^{\bullet}$	217.98
$(CH_3)_3CO^{\bullet}$	–96.0 ± 8.4	*цикло*-$C_5H_{10}N^{\bullet}$	98.3
$CH_3(CH_2)^{\bullet}_{n-1}$), $n = 1$	142.3 ± 4.2	$CH_3CH_2(CH_3)CH^{\bullet}$	50.2 ± 4.2
$n = 2$	107.5 ± 4.2	$(C_2H_5)_2NCH_2O^{\bullet}$	–41
$n = 3$	87.9 ± 8.4		–31
$n = 4$	71.1 ± 8.4		–121
$HO^{\bullet}$	39.08 ± 0.21	$[(^{\bullet}O\,CH_2)_2NCH_2–]_2$	78
$(CH_3)_2CH^{\bullet}$	73.6 ± 4.2		

Примечание. Точности всех величин, приведенных в табл. 9, 10, взяты из оригинальных работ.

$\Delta_f H°(–CH_2–N:)_2) = 644.5$ кДж/моль и рассчитанная с ее использованием энергия D(C–N) = 327 кДж/моль требуют дальнейшего уточнения. Тем не менее все определенные энергии С–N-связей в изученных пероксидах хорошо согласуются с таковыми в аминах (300–360 кДж/моль [16]).

По уравнениям (2) и (5) с использованием энергии пероксидной связи рассчитаны энтальпии образования радикалов $R_1CH_2O^{\bullet}$ и $[(^{\bullet}O–CH_2)_2N–CH_2–]_2$ (табл. 10).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рахимов А.И.* Химия и технология органических перекисных соединений. М.: Химия, 1979. 390 с.
2. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления / Под ред. Эмануэля Н.М. и др. М.: Химия, 1969. 495 с.
3. Experimental Thermochemistry / Ed. by Rossini F.D. N.Y.–L.: Interscie. Publishers, 1956. V. 2. 326 p.
4. *Пименова С.М.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1981. 16 с.
5. *Мельник Г.В.* Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львов, 2000. 18 с.
6. *Попов М.М.* Термометрия и калориметрия. М.: Изд-во МГУ, 1954. 944 с.
7. CODATA Recommended key values for thermodynamics 1977 // J. Chem. Thermodyn. 1978. № 10. P. 903.
8. *Ribeiro da Silva A.V.M., Monte J.S.M.* // Thermochimica Acta. 1990. V. 171. P. 169.
9. *Красулин А.П., Козыро А.А., Кабо Г.Я.* // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 6. № 1. С. 104.
10. *Дибривный В.Н., Луцив Г.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2254.
11. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 216 с.

12. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 808 с.
13. *Кизин А.Н., Дворкин П.Л., Рыжова Г.Л., Лебедев Ю.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 372.
14. *Benson S.* Thermochemical kinetics. N.Y.–L.–Sydney: John Wiley & Sons. Inc., 1971. 308 p.
15. *Cox J.D., Pilcher G.* Thermochemistry of organic and organometallic compounds. L.–N.Y.: Acad. Press., 1970. 643 p.
16. *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
17. *Ван-Чин-Сян Ю.Я.* Автореф. дис. … докт. хим. наук. М., 1986. 32 с.
18. *Гутнер Н.М., Масалитинова Т.Н., Моньякова О.Н., Лебедева Н.Д.* Термодинамика органических соединений. Горький, 1982. С. 46–49.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1391–1399

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:548.76

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПЕНТАГИДРАТОВ УРАНИЛСУЛЬФАТОВ МАРГАНЦА, ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА

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

Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского

Поступила в редакцию 07.07.2003 г.

Методом адиабатической вакуумной калориметрии в интервале 7–300 K изучена теплоемкость и рассчитаны термодинамические функции кристаллических $MnUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$, $FeUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ и $CoUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$. Вычислены их стандартные энтропии образования при 298.15 K. Определены термодинамические функции и температуры физических переходов.

Ранее нами в работах [1, 2] представлены термодинамические свойства уранилсульфатов никеля, меди и цинка. В данном сообщении приведены результаты измерения температурной зависимости теплоемкости кристаллических уранилсульфатов марганца, железа и кобальта.

Синтез и анализ соединений проводили по аналогичным методикам, описанным нами в [1, 2] для производных никеля, меди и цинка. По данным элементного и термического анализов, состав полученных соединений – $MnUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$, $FeUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ и $CoUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$. Содержание воды в кристаллогидратах и температурные области существования безводных соединений определяли по результатам термогравиметрического и дифференциально-термического анализов. 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 [3] состав слоя может быть представлен следующей 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 3*d*-переходных 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 производных железа и кобальта выполнено в ромбических осях, тогда как производное марганца имеет моноклинную элементарную ячейку. Параметры элементарных ячеек составили: a = 6.522 (6), b = 11.40 (1), c = 8.364 (5) Å, β = 90.8 (1) град; ($MnUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$), a = 6.487 (6), b = 11.28 (1), c = 8.299 (5) Å ($FeUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$), a = 6.487 (6), b = 11.30 (1), c = 8.289(5) Å ($CoUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$), что находится в соответствии с данными работы [4].

Теплоемкость измеряли с помощью универсальной теплофизической установки ТАУ-1 [5]. Вещество ($m = 1.5 \times 10^{-3}$ кг) помещали в калориметрическую ампулу из нержавеющей стали, объемом (V = 1.5 см^3). Температуру измеряли железо-родиевым термометром сопротивления. Калибровку калориметра осуществляли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной гелием до давления 8.5 кПа. Для проверки методики измерений была изучена теплоемкость бензойной кислоты марки К-1. Полученные результаты совпали с надежными значениями теплоемкости бензойной кислоты в пределах 1.0–3.0% в интервале от 5 до 40 K; 0.5% в интервале от 40 до 80 K и 0.2–0.3% в интервале от 80 до 300 K. Таким же был разброс экспериментальных значений теплоемкости изученных веществ около усредняющей кривой.

Экспериментальные значения изобарной теплоемкости уранилсульфатов марганца, железа, кобальта в интервале 7–300 K приведены в табл. 1–3 и на рисунке.

Экстраполяцию кривых теплоемкости ниже интервала измерений проводили по уравнениям вида $C_p = AT^n$:

$$C_p = 2.28 \times 10^{-2} T^{2.27} (MnUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O),$$

$$C_p = 3.68 \times 10^{-1} T^{1.36} (FeUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O),$$

$$C_p = 4.65 \times 10^{-2} T^{2.00} (CoUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O).$$

Значения A и n находили методом наименьших квадратов по экспериментальным значениям теплоемкостей соединений в интервале 7–15 K. Принимали, что и при более низких температурах эти

Таблица 1. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости (Дж/(моль K)) кристаллического $MnUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
6.80	1.766	62.45	126.9	192.14	451.5*
8.19	2.739	64.98	134.3	196.10	451.8*
8.90	3.290	67.50	139.4	196.77	451.2*
9.63	3.964	70.04	145.7	200.01	454.1*
10.33	4.305	72.56	153.8	204.24	461.0
11.01	5.011	75.11	159.8	208.63	463.0
11.65	5.816	77.67	168.4	213.00	473.5
12.43	6.668	80.23	174.6	217.34	479.0
13.35	8.594	82.79	180.7	221.63	481.3
14.23	9.625	86.20	190.0	225.96	492.5
15.10	11.26	89.42	206.8	228.45	508.2
15.96	11.73	92.31	213.6	230.55	509.1*
16.78	13.63	95.25	220.2	235.29	522.4*
17.61	14.81	96.26	223.2	238.13	518.6*
18.42	16.93	99.89	229.9	239.09	510.6*
19.40	19.28	104.32	241.0	240.00	517.8*
20.20	19.82	108.64	255.5	243.90	509.8*
22.05	24.19	112.85	266.5	246.75	522.0
24.56	30.70	121.45	284.3	248.65	516.3
27.09	36.24	125.71	294.2	253.37	522.7
29.61	42.78	141.31	329.4	255.44	532.9
32.12	49.78	145.27	343.8	263.88	544.1
34.63	57.13	149.17	354.4*	269.69	542.2
37.16	62.85	157.60	377.1*	272.24	550.5
39.68	69.74	162.17	388.6*	278.44	558.9
42.20	75.80	163.41	391.1*	278.95	561.1
44.73	82.31	166.68	404.7*	282.93	567.4
47.26	88.32	168.33	410.2*	282.94	565.0
49.78	95.15	171.13	416.3*	283.61	568.8
52.31	100.7	173.20	415.6*	288.45	580.8
54.84	106.5	178.00	429.7*	293.59	588.0
57.37	112.4	182.75	437.6*	298.76	595.6
59.89	119.9	187.46	444.0*	301.24	597.2

Примечание. Звездочкой обозначены значения теплоемкости в области перехода.

уравнения описывают значения теплоемкостей изученных веществ с той же точностью (0.5–1.0%).

На кривых температурных зависимостей теплоемкостей кристаллических пентагидратов уранилсульфатов марганца, железа и кобальта наблюдали аномалии, проявляющиеся в виде так называемых "горбов" в интервале от 150 до 200 K и от 230 до 245 K в случае $MnUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$, от 170 до 195 K в случае $FeUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ и от 215 до 260 K для $CoUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$. По форме кривых $C_p = f(T)$ такие переходы можно интерпретировать как Н-переходы по эмпирической классификации Веструма–Мак-Каллафа [6]. Графическим интегрированием кривых $C_p = f(T)$ и $C_p/T = f(T)$

Таблица 2. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости (Дж/(моль K)) кристаллического $FeUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
7.03	5.550	72.50	160.2	177.80	388.8*
7.68	6.153	75.05	168.2	179.67	392.1*
8.25	6.830	77.62	172.3	182.17	396.5*
9.86	8.096	78.76	173.8	184.87	400.6*
10.40	8.322	80.19	176.4	186.50	400.8*
11.03	8.795	82.75	182.3	190.03	399.4*
11.62	9.359	85.20	193.2	190.81	397.5*
12.33	10.76	87.88	196.0	195.16	404.4*
13.19	11.50	90.45	200.3	195.40	406.8*
14.03	12.43	93.02	208.0	200.25	411.7
14.85	14.45	95.19	216.7	200.26	411.1
15.65	17.33	98.36	221.7	200.90	413.8
16.48	16.97	101.47	228.4	205.30	420.1
17.30	18.03	104.96	235.8	205.60	417.4
18.08	19.11	108.82	245.4	210.36	427.4
19.27	22.75	112.61	253.6	215.31	431.0
20.00	23.36	114.63	257.0	222.58	434.3
21.90	28.31	118.58	266.6	226.89	437.8
24.41	34.69	122.73	274.5	231.13	444.0
26.95	40.60	127.17	283.3	235.35	454.9
29.48	46.72	131.86	293.6	239.54	459.1
32.00	54.74	136.47	302.9	243.68	464.9
34.52	60.45	140.99	314.8	247.80	468.0
37.03	68.40	145.45	323.5	249.71	466.2
39.57	74.21	149.84	332.5	254.29	474.7
42.11	78.06	153.99	345.5	259.15	485.2
44.64	85.27	154.18	343.1	264.20	492.6
47.17	93.63	155.54	343.8	269.21	501.7
49.71	100.3	158.45	348.9	274.19	505.8
52.25	105.2	160.38	353.0	278.81	514.7
54.78	111.8	162.95	359.7	285.83	525.4
57.31	116.7	164.39	361.0	290.37	534.1
59.83	124.7	165.16	363.8	293.45	543.0
62.39	132.9	168.92	370.7	294.83	541.2
64.92	137.4	169.87	371.3*	298.44	547.6
67.45	145.1	173.38	382.8*	299.23	552.6
69.98	150.2	174.63	382.3*	303.59	556.8

Обозначения см. табл. 1.

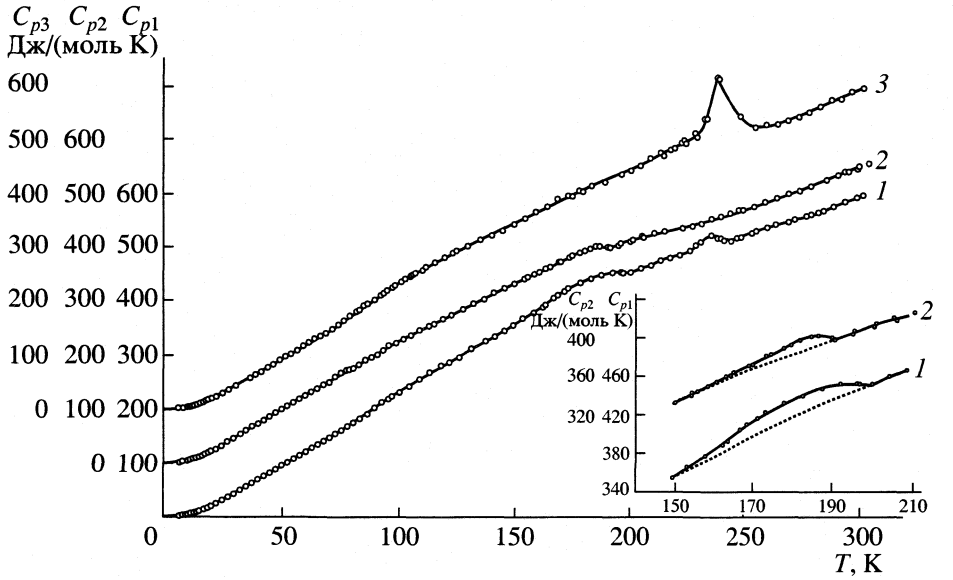
Таблица 3. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости (Дж/(моль K)) кристаллического $CoUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
6.54	2.913	76.26	160.5	177.27	404.7
8.65	3.442	78.82	165.8	179.23	403.5
10.04	4.662	81.37	172.4	181.74	421.0
10.71	5.223	81.88	188.4	183.07	414.1
11.36	5.554	83.86	199.2	188.36	421.4
12.00	6.356	86.22	202.6	195.79	434.1
12.75	7.421	89.12	209.3	199.80	443.2
13.62	8.716	92.59	218.8	204.11	451.8
14.49	9.674	92.89	219.9	208.56	466.6
15.32	11.24	94.55	223.4	213.16	473.5
16.16	12.12	96.86	227.3	214.32	469.5*
16.97	13.75	96.90	229.8	217.73	482.2*
17.77	14.93	100.78	234.3	219.30	484.7*
18.72	16.90	101.24	240.3	222.26	495.4*
19.49	18.99	104.61	246.8	223.63	503.8*
20.26	20.24	105.50	248.9	224.23	492.3*
22.10	23.48	105.94	249.2	228.08	515.8*
24.61	29.35	109.67	257.4	229.12	503.8*
27.12	35.02	110.52	263.5	232.81	540.5*
30.39	42.78	114.99	276.9	233.95	539.4*
36.32	57.81	119.36	285.3	237.99	613.5*
38.51	64.40	123.65	294.8	238.66	611.2*
41.03	68.76	124.34	292.9	243.14	542.4*
43.54	76.59	127.87	306.2	243.35	540.3*
46.04	82.63	129.53	300.9	248.07	543.5*
48.54	90.29	132.02	315.8	254.97	523.3*
51.05	97.18	134.62	314.5	259.71	528.6*
53.57	102.1	139.63	320.6	264.42	539.9
56.08	108.5	144.56	329.0	269.09	537.3
58.59	115.3	149.41	341.9	273.74	535.3
61.10	121.6	154.20	352.7	278.34	550.3
63.61	129.4	158.92	365.0	282.90	562.1
66.13	134.3	163.58	375.3	287.42	576.4
68.65	140.0	168.19	388.5	291.89	575.9
71.15	146.9	172.76	395.1	296.52	588.5
73.66	155.0	174.43	393.4	301.29	613.0

Обозначения см. табл. 1.

Таблица 4. Термодинамические характеристики физических переходов пентагидратов уранилсульфатов марганца, железа и кобальта

Соединение	T_{tr}, K	$\Delta_{tr}H$, Дж/моль	$\Delta_{tr}S$, Дж/(моль K)	T_{tr}, K	$\Delta_{tr}H$, Дж/моль	$\Delta_{tr}S$, Дж/(моль K)
$MnUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$	176	510 ± 3	2.90 ± 0.02	238	190 ± 3	0.80 ± 0.02
$FeUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$	182	200 ± 3	1.10 ± 0.02	–	–	–
$CoUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$	–	–	–	237	1920 ± 3	8.10 ± 0.02



Температурные зависимости теплоемкости пентагидратов уранилсульфатов марганца (*1*), железа (*2*) и кобальта (*3*).

в области переходов рассчитывали их энтальпии и энтропии (табл. 4). По соотношению $T_{tr} = \Delta_{tr}H/\Delta_{tr}S$ вычисляли температуры переходов (табл. 4).

С физической точки зрения аномалии при более низких температурах (176 K в случае $MnUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ и 182 K в случае $FeUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$) могут быть связаны с "размораживанием" вращений вокруг связи M (Mn, Fe)...OH_2 в структурах соответствующих пентагидратов. При этом увеличение энтальпии указанной связи (что косвенно подтверждается величиной энтальпии гидратации ионов Mn^{2+} (–1880 кДж/моль), Fe^{2+} (–1955 кДж/моль), Co^{2+} (–2090 кДж/моль) [7]) в ряду производных Mn ⟶ Fe ⟶ Co приводит к увеличению величин энтальпии перехода (табл. 4) в случае $MnUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в сравнении с $FeUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ и к отсутствию подобного перехода в случае производного кобальта.

О природе физической аномалии при более высокой температуре можно сделать следующие замечания. При температурах ниже температуры перехода пентагидраты уранилсульфатов марганца и кобальта имеют структуру, близкую к слоистой (двумерной). Об этом свидетельствуют величины показателя степени температуры ($n = 2.27$ и 2.00 соответственно) в уравнениях вида $C_p = AT^n$. В случае же пентагидрата уранилсульфата железа при тех же температурах указанная характеристика равна 1.36, что по классификации В.В. Тарасова [8] соответствует цепной (одномерной) структуре. По данным авторов [3] при температурах ~20°C все названные соединения имеют одномерную (ленточную по [9]) структуру. Таким образом, эндотермические пики (аномалии) на температурных зависимостях теплоемкостей уранилсульфатов марганца и кобальта при температуре ~240 K связаны с перестройкой слоев и вырождением их в ленточную структуру. С этой точки зрения отсутствие подобной аномалии для производного железа вполне логично.

Численным интегрированием зависимостей $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ вычисляли стандартные термодинамические функции изученных соединений. Результаты расчетов вместе с усредненными значениями теплоемкости веществ для ряда температур приведены в табл. 5–7.

По абсолютным энтропиям $MnUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$, $FeUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$, $CoUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ и соответствующих простых веществ (32.00 ± 0.13 Mn; 27.15 ± ± 0.13 Fe; 30.04 ± 0.17 Co; 31.92 ± 0.21 S; 50.21 ± 0.17 U; 205.037 ± 0.033 O_2; 130.570 ± 0.033 Дж/(моль K) H_2) [10] вычисляли стандартные энтропии образования при 298.15 K изученных соединений (Дж/(моль K)):

$$\Delta_f S°(298, MnUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O, к.) = -1729.4 \pm 2.2,$$

$$\Delta_f S°(298, FeUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O, к.) = -1757.2 \pm 2.2,$$

$$\Delta_f S°(298, CoUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O, к.) = -1734.0 \pm 2.2.$$

Таким образом, в результате выполненного исследования впервые определены температурные зависимости теплоемкости в интервале от 7 до 300 K кристаллических пентагидратов уранилсульфатов марганца, железа и кобальта. На кривых $C_p = f(T)$ обнаружены аномалии, интерпретированные как H-переходы в кристаллическом состоянии. Рассчитаны энтальпии и энтропии переходов; вычислены стандартные термодинамические функции $[H°(T) - H°(0)]$, $S°(T)$, $[G°(T) - H°(0)]$ изученных соединений при температурах от $T \longrightarrow 0$ до 300 K. Рассчитаны стандартные энтропии об-

Таблица 5. Теплоемкость и термодинамические функции кристаллического $MnUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H(T)-H(0)$, кДж/моль	$S(T)$, Дж/(моль K)	$-[G(T)-H(0)]$, кДж/моль
кристалл I				
0	0	0	0	0
5	0.8800	0.001511	0.4157	0.000568
10	4.246	0.01329	1.899	0.005707
15	10.66	0.04848	4.696	0.02196
20	19.60	0.1265	9.081	0.05514
25	31.96	0.2501	14.54	0.1134
30	42.00	0.4359	21.29	0.2027
35	58.48	0.6920	29.15	0.3281
40	69.60	1.009	37.59	0.4947
45	82.64	1.389	46.53	0.7048
50	95.20	1.833	55.88	0.9607
55	107.3	2.338	65.50	1.264
60	120.8	2.911	75.46	1.616
65	133.3	3.547	85.63	2.019
70	147.2	4.248	96.01	2.473
75	161.4	5.020	106.7	2.980
80	176.0	5.862	117.5	3.540
90	205.2	7.759	139.8	4.826
100	230.8	9.935	162.7	6.339
110	258.8	12.38	186.0	8.082
120	283.2	15.10	209.7	10.06
130	308.0	18.06	233.3	12.28
140	332.2	21.26	257.1	14.73
150	354.9	24.70	280.8	17.42
160	376.6	28.36	304.4	20.34
170	397.3	32.23	327.8	23.50
175	407.2	34.24	339.5	25.17
176	409.2	34.65	341.8	25.51
кристалл II				
176	409.2	35.16	344.7	25.51
180	416.9	36.81	354.0	26.91
190	435.4	41.07	377.0	30.56
200	452.9	45.51	399.8	34.45
210	468.0	50.12	422.3	38.56
220	483.6	54.88	444.4	42.89
230	496.8	59.78	466.2	47.45
235	503.6	62.28	477.0	49.82
238	507.5	63.80	483.4	51.25
кристалл III (моноклинная сингония)				
238	507.5	63.99	484.2	51.25
240	510.0	65.01	488.4	52.21
250	522.4	70.17	509.5	57.21
260	536.4	75.46	530.3	62.42
270	550.0	80.89	550.8	67.83
273.15	554.1	82.63	557.2	69.57
280	564.8	86.46	571.0	73.42
290	579.6	92.17	591.0	79.22
298.15	591.9	96.94	607.3	84.13
300	595.2	98.04	610.9	85.23

Таблица 6. Теплоемкость и термодинамические функции кристаллического $FeUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H(T) - H(0)$, кДж/моль	$S(T)$, Дж/(моль K)	$-[G(T) - H(0)]$, кДж/моль
		кристалл I		
0	0	0	0	0
5	1.163	0.002351	0.5839	0.000569
10	4.650	0.01565	2.321	0.007561
15	10.46	0.05311	5.253	0.02568
20	18.60	0.1224	9.223	0.06205
25	36.00	0.2581	15.17	0.1211
30	48.00	0.4698	22.88	0.2166
35	61.20	0.7422	31.24	0.3512
40	73.20	1.079	40.22	0.5298
45	85.20	1.474	49.51	0.754
50	99.20	1.935	59.21	1.026
55	112.0	2.463	69.27	1.347
60	125.2	3.056	79.58	1.719
65	138.0	3.714	90.11	2.143
70	151.1	4.437	100.8	2.620
75	164.0	5.225	111.7	3.151
80	176.0	6.075	122.7	3.737
90	201.2	7.960	144.8	5.074
100	224.8	10.10	167.3	6.635
110	247.2	12.46	189.8	8.420
120	268.8	15.04	212.3	10.43
130	289.6	17.83	234.6	12.66
140	311.8	20.84	256.8	15.12
150	332.2	24.06	279.1	17.80
160	352.0	27.49	301.2	20.70
170	366.8	31.08	323.0	23.82
175	374.0	32.93	333.7	25.47
180	382.0	34.82	344.3	27.16
182	385.3	35.59	348.6	27.85
		кристалл II (ромбическая сингония)		
182	385.3	35.79	349.7	27.85
185	390.0	36.95	356.0	28.91
190	396.8	38.92	366.5	30.72
200	412.2	42.97	387.3	34.49
210	423.9	47.15	407.7	38.47
220	434.1	51.44	427.6	42.63
230	444.9	55.83	447.2	47.03
240	457.1	60.34	466.3	51.57
250	470.6	64.98	485.3	56.35
260	485.4	69.76	504.0	61.28
270	501.0	74.69	522.6	66.41
273.15	506.0	76.28	528.5	68.08
280	517.1	79.78	541.1	71.73
290	533.8	85.03	559.6	77.25
298.15	548.2	89.44	574.6	81.88
300	551.5	90.46	578.0	82.94

Таблица 7. Теплоемкость и термодинамические функции кристаллического $CoUO_2(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H(T) - H(0)$, кДж/моль	$S(T)$, Дж/(моль K)	$-[G(T) - H(0)]$, кДж/моль
		кристалл I		
0	0	0	0	0
5	1.163	0.002301	0.5819	0.000608
10	4.650	0.01575	2.325	0.007503
15	10.46	0.05267	5.234	0.02585
20	18.60	0.1240	9.289	0.06177
25	30.00	0.2446	14.62	0.1209
30	42.00	0.4247	21.15	0.2099
35	54.00	0.6645	28.52	0.3338
40	66.80	0.9662	36.56	0.4963
45	80.00	1.333	45.19	0.7004
50	92.80	1.765	54.29	0.9490
55	105.8	2.262	63.74	1.244
60	119.2	2.824	73.52	1.587
65	132.4	3.453	83.58	1.979
70	146.0	4.149	93.88	2.423
75	160.4	4.916	104.5	2.919
80	172.0	5.745	115.2	3.468
90	204.4	7.639	137.4	4.730
100	232.8	9.826	160.4	6.219
110	258.8	12.29	183.9	7.940
120	280.2	14.99	207.4	9.896
130	304.0	17.91	230.8	12.09
140	324.8	21.06	254.1	14.51
150	345.2	24.40	277.1	17.17
160	366.0	27.96	300.1	20.05
170	387.2	31.73	322.9	23.17
180	408.4	35.71	345.7	26.51
190	426.8	39.89	368.3	30.08
200	445.6	44.25	390.6	33.88
210	460.8	48.79	412.8	37.89
220	472.0	53.45	434.5	42.13
230	482.4	58.23	455.7	46.58
235	487.6	60.65	466.1	48.89
237	490.1	61.63	470.3	49.82
		кристалл II (ромбическая сингония)		
237	490.1	63.55	478.4	49.82
240	493.2	65.03	484.6	51.27
245	496.6	67.50	494.8	53.73
250	505.6	70.00	504.9	56.23
260	520.4	75.13	525.0	61.37
270	536.4	80.42	544.9	66.70
273.15	542.4	82.11	551.2	68.45
280	555.6	85.88	564.8	72.26
290	574.8	91.52	584.6	78.01
298.15	590.6	96.27	600.7	82.83
300	594.4	97.37	604.4	83.95

разования при 298.15 K пентагидратов уранилсульфатов марганца, железа и кобальта.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карякин Н.В., Черноруков Н.В., Гаврилова С.А., Князев А.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 3. С. 413.
2. *Карякин Н.В., Князев А.В., Гаврилова С.А.* // Радиохимия. 2003. Т. 45. Вып. 4.
3. *Табаченко В.В., Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б., Ковба Л.М.* // Координац. химия. 1979. Т. 5. Вып. 10. С. 1563.
4. *Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б.* // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. Вып. 3. С. 751.
5. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибанин В.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
6. Физика и химия твердого состояния органических веществ / Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1967. 738 с.
7. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
8. *Тарасов В.В.* // Докл. АН СССР. 1950. Т. 24. С. 111.
9. *Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б., Солдаткина М.А.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 7. С. 1750.
10. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР. 1968. Вып. I. 163 с., 1972. Вып. VI. 367 с., 1974. Вып. VII. 341 с., 1978. Вып. VIII. 517 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1400–1405

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 531.732+541.123.31

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭНТАЛЬПИЙНЫХ И ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ РАСТВОРЕНИЯ ЖИДКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2004 г. Е. В. Иванов

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: evi@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 14.07.2003 г.

Предложено термодинамически обоснованное корреляционное соотношение, связывающее величины стандартных объемных и энтальпийных эффектов растворения жидкого неэлектролита (либо ряда его молекулярных гомологов) в растворителях гомологического ряда (либо соответственно в одном и том же растворителе). Показана возможность оценки сжимаемости молекулярного сольватокомплекса растворенное вещество – растворитель.

Термодинамические молярные характеристики растворов неэлектролитов являются интегральными величинами и несут информацию о структурно-усредненных или макроскопических (т.е. относящихся к надмолекулярному уровню) свойствах данных жидких систем и их компонентов. Вместе с тем, анализируя указанные характеристики, можно получить информацию о гипотетическом (стандартном[1]) состоянии молекул растворенного вещества A при бесконечном или предельном его разбавлении растворителем L, т.е. при условии, полностью исключающем (по определению) возможность межмолекулярных A–A-взаимодействий в растворе.

При проведении такого анализа наиболее информативными представляются неэмпирические модельные подходы, построенные на термодинамически обоснованных корреляционных соотношениях между различными парциальными характеристиками растворенного компонента. Рассмотрим один из таких подходов, основу которого составляет предлагаемая автором данной работы термодинамическая модель, связывающая стандартные объемные ("упаковочные") – $\overline{V}_A^{E,\infty}(L)$ и энтальпийные (энергетические) – $\Delta_{sol}H_A^\circ(L)$ эффекты растворения жидких неэлектролитов в конденсированных фазах как неорганической, так и органической природы.

Согласно определению [2, 3], величина $\overline{V}_A^{E,\infty}(L)$, именуемая избыточным парциальным молярным объемом, представляет собой изменение объема системы в изобарно-изотермическом процессе замены окружения одного моля растворенного вещества A в его собственной молекулярной упаковке бесконечно большим количеством молекул растворителя L. Таким образом, применительно к рассматриваемым бинарным системам указанная термодинамическая характеристика, по-существу, имеет смысл стандартного изменения молярного объема при растворении $\Delta_{sol}V_A^\circ(L)$ или $\Delta_{sol}V_A^\infty(L)$

$$\overline{V}_A^{E,\infty}(L)\left\lfloor \equiv \Delta_{sol}V_A^\circ(L)\right\rfloor = \overline{V}_A^\infty(L) - V_A^*, \qquad (1)$$

где $\overline{V}_A^\infty(L)$ – предельный парциальный молярный объем, а V_A^* – молярный объем растворенного вещества[2].

Аналогичным образом трактуется и величина стандартного изменения молярной энтальпии растворения $\Delta_{sol}H_A^\circ(L)$ или $\Delta_{sol}H_A^\infty(L)$, которая отражает изменение энтальпийной характеристики в процессе переноса моля неэлектролита из стандартного состояния чистого вещества A при данных T и p в бесконечно разбавленный (относительно A) раствор L + A [2, 4]

$$\Delta_{sol}H_A^\circ(L) = \overline{H}_A^\infty(L) - H_A^*, \qquad (2)$$

где $\overline{H}_A^\infty(L)$ и H_A^* – парциальная молярная энтальпия при бесконечном разведении и молярная энтальпия растворенного неэлектролита соответственно.

Между тем, как следует из (1) и (2), величины $\Delta_{sol}H_A^\circ(L)$ и $\overline{V}_A^{E,\infty}(L)$ содержат вклады, относящиеся к термодинамическим свойствам индивидуальной жидкой среды растворенного вещества. По ука-

[1] Под стандартным понимается гипотетический раствор единичной концентрации со свойствами бесконечно разбавленного (идеального) раствора [1].

[2] Далее по тексту надстрочной "звездочкой" у формульного символа обозначается термодинамическое свойство, относящееся к индивидуальному компоненту.

занной причине более предпочтительными выглядят энтальпийные и объемные характеристики сольватации $\Delta_{solv}H^\circ_A(L)$ и $\Delta_{solv}V^\circ_A(L)$, поскольку в идеальногазовой фазе неэлектролита A взаимодействия между его молекулами отсутствуют [2, 4]. Однако выбор в качестве стандартного состояния идеального газа тоже не следует считать во всех отношениях удачным. В процессе переноса газ (A) ⟶ раствор (L + A) "включаются" все виды межмолекулярных взаимодействий растворенное вещество – растворитель, что приводит к значительным структурным преобразованиям последнего.

Учитывая, что по определению

$$\Delta_{solv}H^\circ_A(L) = \Delta_{sol}H^\circ_A(L) - \Delta_{vap}H^{\circ,*}_A, \qquad (3)$$

где $\Delta_{vap}H^{\circ,*}_A$ ($=-\Delta_{cond}H^{\circ,*}_A$) – стандартная молярная энтальпия испарения (конденсации) жидкого неэлектролита A, величина $\Delta_{sol}H^\circ_A(L)$ может быть представлена как

$$\Delta_{sol}H^\circ_A(L) = \Delta_{solv}H^\circ_A(L) - \Delta_{cond}H^{\circ,*}_A. \qquad (4)$$

Из (4) следует, что численное значение и знак стандартной молярной энтальпии растворения отражают различие во взаимодействиях A–L и A–A, поскольку процесс сольватации неэлектролита A можно отождествить с конденсацией одного моля его газообразных молекул в бесконечно большом количестве растворителя L [5].

Очевидно, что процессы конденсации молекул A в среде им подобных и в среде L различаются не только энергетически, но и по характеру структурно-упаковочных преобразований, проявляющихся в изменении объема соответственно одно- и двукомпонентной системы. Поэтому изложенные выше соображения касательно формы выражения величины $\Delta_{sol}H^\circ_A$ (уравнение (4)) в равной мере относятся и к объемному эффекту растворения жидкого неэлектролита A в растворителе L.

Данные обстоятельства предполагают наличие функциональной взаимосвязи между величинами $\bar{V}^{E,\infty}_A(L)$ и $\Delta_{sol}H^\circ_A(L)$. Нетрудно показать, что такая взаимосвязь имеет вполне определенную термодинамическую основу.

Действительно, исходя из известных соотношений общей термодинамики [6]

$$V = (\partial G/\partial p)_T = (\partial H/\partial p)_T - T(\partial S/\partial p)_T \qquad (5)$$

$$\text{и } (\partial S/\partial p)_T = -\alpha_p V = -(\partial V/\partial T)_p\,^3, \qquad (6)$$

имеем

$$(\partial H/\partial p)_T = -T(\partial V/\partial T)_p + V = -V(T\alpha_p - 1). \qquad (7)$$

С другой стороны,

$$V = -(\partial V/\partial p)_T\beta_T^{-1}, \qquad (8)$$

где β_T – коэффициент изотермической сжимаемости системы.

Преобразовав (7), с учетом (8), и воспользовавшись *якобианом* при дифференцировании, в общем виде получаем

$$(\partial H/\partial p)_T\beta_T = (\partial V/\partial p)_T(T\alpha_p - 1) \qquad (9)$$

$$\text{и } (\partial V/\partial p)_T(\partial H/\partial p)_T^{-1} = (\partial V/\partial H)_T = \beta_T(T\alpha_p - 1)^{-1}. \qquad (10)$$

Отсюда, переходя к принятым для бесконечно разбавленного раствора A в L обозначениям, можно записать

$$[\partial\bar{V}^{E,\infty}_A(L)/\partial\Delta_{sol}H^\circ_A(L)]_T = \bar{\beta}^{E,\infty}_{T,A}(L)[T\bar{\alpha}^{E,\infty}_{p,A} - 1]^{-1}. \qquad (11)$$

Входящие в правую часть (11) избыточные парциальные характеристики являются, как и величины $\bar{V}^{E,\infty}_A(L)$ и $\Delta_{sol}H^\circ_A(L)$ (уравнения (1) и (2)), стандартными термодинамическими функциями переноса

$$\bar{\alpha}^{E,\infty}_{p,A}(L) = \bar{\alpha}^{\infty}_{p,A}(L) - \alpha^*_{p,A} = \left\lfloor\partial\ln\bar{V}^{\infty}_A(L)/\partial T\right\rfloor_p - (\partial\ln V^*_A/\partial T)_p, \qquad (12)$$

$$\bar{\beta}^{E,\infty}_{T,A}(L) = \bar{\beta}^{\infty}_{T,A}(L) - \beta^*_{T,A} = -\left\lfloor\partial\ln\bar{V}^{\infty}_A(L)/\partial p\right\rfloor_T + (\partial\ln V^*_A/\partial p)_T. \qquad (13)$$

Строго обоснованная структурноориентированная интерпретация "разностных" величин $\bar{\alpha}^{E,\infty}_{p,A}(L)$ и $\bar{\beta}^{E,\infty}_{T,A}(L)$, по сути являющихся вторыми производными стандартной энергии Гиббса растворения, на сегодня представляется трудноразрешимой проблемой. Если формально допустить, что при не слишком больших изменениях температуры и давления (относительно их стандартных значений) вклады собственных объемов молекул A и L в функции производных величин $\bar{V}^{\infty}_A(L)$ и V^*_A по T и p приблизительно равны нулю, то выражаемые (12) и (13) термодинамические характеристики в целом отражают различия во влиянии указанных параметров состояния на структурные упаковки молекулярных "комплексов", образующихся в предельно разбавленном растворе L + A и в чистом растворителе L.

В этом отношении, безусловно, больший интерес представляет анализ "парциального" изменения сжимаемости растворенного вещества, по-

[3] Одно из т.н. "перекрестных" соотношений Максвелла, в котором α_p – коэффициент изобарного (объемного) расширения системы.

Таблица 1. Молярные энтальпийные и объемные характеристики предельно разбавленных растворов воды в *н*-алканолах (C_1–C_8) при стандартной температуре (курсивом выделены среднеарифметические значения, V_A^* (H_2O; 298.15 K) = 18.069 см^3/моль [17]

L	$\Delta_{sol} H_A^0$ (L), кДж/моль	$\bar{V}_A^\infty$ (L), см^3/моль	$-\bar{V}_A^{E,\infty}$ (L), см^3/моль
MeOH	–2.99 ± 0.04 [7], –3.00 ± 0.03 [8], –3.10 ± 0.06 [9], –3.35 ± 0.03 [5], –3.35 ± 0.13 [2], *–3.16 ± 0.16*	14.30 ± 0.10 [10], 14.35 ± 0.02 [11], 14.41 ± 0.02 [12], 14.42 ± 0.02 [13], 14.48 ± 0.06 [14], 14.49 ± 0.04 [15], *14.41 ± 0.13*	*3.66*
EtOH	–2.01 ± 0.04 [7], –2.10 ± 0.08 [2], –2.19 ± 0.02 [5], *–2.10 ± 0.09*	13.81 ± 0.03 [14], 13.91 ± 0.03 [16], *13.86 ± 0.04*	*4.21*
n-PrOH	0.20 ± 0.02 [7], 0.41 ± 0.01 [5], 0.42 ± 0.03 [2], *0.34 ± 0.04*	15.09 ± 0.03 [14]	2.98
n-BuOH	1.68 ± 0.04 [7], 1.80 ± 0.08 [2], *1.74 ± 0.09*	16.18 ± 0.04 [14]	1.89
n-PenOH	2.66 ± 0.04 [7]	16.89 ± 0.02 [14]	1.18
n-HexOH	3.05 ± 0.06 [7]	17.39 ± 0.02 [14]	0.68
n-HepOH	3.41 ± 0.06 [7]	17.72 ± 0.03 [14]	0.35
n-OctOH	3.31 ± 0.06 [7]	17.89 ± 0.03 [14]	0.18

скольку эффекты от влияния давления на молекулярную упаковку жидкой системы дают более однозначно интерпретируемую информацию о ее структурных свойствах [2].

Вместе с тем, в соответствии с левой частью (13), количественная оценка $\bar{\beta}_{T,A}^{E,\infty}$ (L) возможна только в случае рассмотрения корреляционных зависимостей $\bar{V}_A^{E,\infty}$ (L)–$\Delta_{sol} H_A^\circ$ (L) предельно разбавленных растворов либо жидкого неэлектролита A в гомологическом ряду растворителей L, либо аналогичного ряда растворенных веществ в одном и том же растворителе. С одной стороны, это несколько "облегчает" задачу установления основных факторов, обусловливающих объемные изменения в системе A – L, но, с другой стороны, требует наличия достоверных экспериментальных и расчетных данных по $\Delta_{sol} H_A^\circ$ (L), $\bar{V}_A^\infty$ (L) и V_A^* при различных температурах, которые необходимы в том числе и для оценки величин $\bar{\alpha}_{p,A}^{E,\infty}$ (L) и $\alpha_{p,A}^*$.

К сожалению, такого рода информация имеется только для весьма ограниченного количества бинарных систем, являющихся молекулярными гомологами по одному из компонентов. В качестве примера рассмотрим соотношения между исследуемыми стандартными термодинамическими характеристиками растворения воды (A) в алифатических алканолах (L) нормального строения (ряда C_1–C_8). Имеющиеся в литературе сведения о численных значениях $\bar{V}_A^\infty$ (L) и $\Delta_{sol} H_A^\circ$ (L) при 298.15 K для предельно разбавленных растворов H_2O в метаноле (MeOH), этаноле (EtOH), *н*-пропаноле (*n*-PrOH), *н*-бутаноле (*n*-BuOH), *н*-пентаноле (*n*-PenOH), *н*-гексаноле (*n*-HexOH), *н*-гептаноле (*n*-HepOH) и *н*-октаноле (*n*-OctOH) представлены в табл. 1.

Следует отметить, что выбор указанных водосодержащих растворителей не случаен и прежде всего связан с необычным структурным поведением водного компонента, диспергированного в микроколичествах в среде метанола. В частности, это проявляется в феномене "отрицательной парциальной расширяемости" H_2O в MeOH [11, 15, 18], а также в целом ряде других т.н. "краевых" эффектов сольватации воды, обусловленных отсутствием в молекулах данного растворителя промежуточных метиленовых звеньев (т.е. углеводородной цепи) [18, 19].

Как видно из рисунка, корреляционная зависимость $\bar{V}_A^{E,\infty}$ (L)–$\Delta_{sol} H_A^\circ$ (L) для растворов воды в *н*-алканолах (C_1–C_8) является монотонно изменяющейся функцией, которая с высокой степенью адекватности может быть восстановлена посредством ее аппроксимации простой математической моделью (коэффициент корреляции $r \approx 0.997$)

$$\bar{V}_A^{E,\infty}(L) = \sum_{i=0}^{4} a_i [\Delta_{sol} H_A^\circ(L)]^i. \qquad (14)$$

Коэффициенты регрессии a_i в (14) имеют следующие численные значения (в скобках указаны среднеквадратичные погрешности аппроксимации):

$$a_0 = -3.22(0.13) \times 10^{-6}\ \text{м}^3/\text{моль};$$

$$a_1 = 0.71(0.07) \times 10^{-9}\ \text{Па}^{-1};$$

$$a_2 = 0.33(0.05) \times 10^{-13}\ \text{моль}/(\text{м}^3\ \text{Па}^2);$$

$$a_3 = -0.22(0.08) \times 10^{-16}\ \text{моль}^2/(\text{м}^6\ \text{Па}^3);$$

$$a_4 = 0.79(0.42) \times 10^{-20}\ \text{моль}^3/(\text{м}^9\ \text{Па}^4).$$

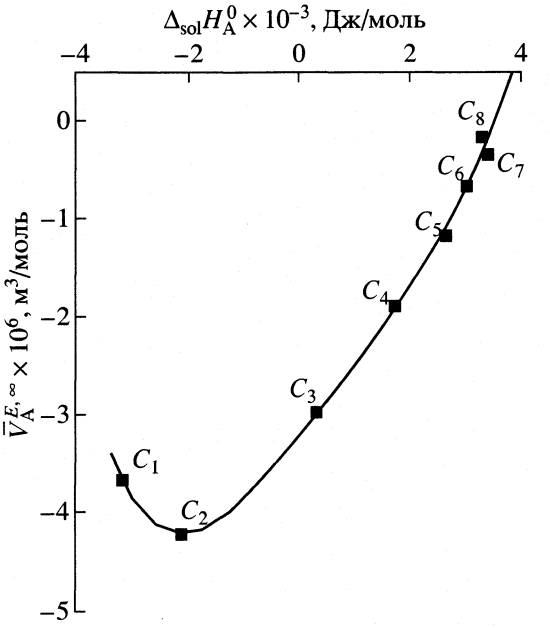
Принимая во внимание, что

$$[\partial \bar{V}_A^{E,\infty}(\text{L})/\partial \Delta_{sol}H_A^\circ(\text{L})]_T = \sum_{i=0}^{4} i a_i [\Delta_{sol}H_A^\circ(\text{L})]^{i-1}, \quad (15)$$

проблема нахождения значений $\bar{\beta}_{T,A}^{E,\infty}(\text{L})$ по (11) становится вполне разрешимой. Для этого, с целью получения данных о коэффициентах $\bar{\alpha}_{p,A}^{\infty}(\text{L})$ и $\bar{\alpha}_{p,A}^{E,\infty}(\text{L})$ (уравнение (12)) температурные зависимости величин $\bar{V}_A^{\infty}(\text{L})$ для растворов воды в спиртах рассматриваемого ряда в интервале от 278.15 до 318.15 K [14, 19] аппроксимируем регрессионным уравнением первого порядка

$$\bar{V}_A^{\infty}(\text{L};\ T) = \bar{V}_A^{\infty}(\text{L};\ T_0) + b_1(T - T_0), \quad (16)$$

где $T_0 = 298.15$ K – "средняя" температура.



Предельные избыточные молярные объемы H_2O в *н*-алканолах (MeOH – OctOH) при 298.15 K как функция стандартных энтальпий растворения воды в указанных спиртах.

После дифференцирования правой части (16) по переменной $T - T_0$, получаем $\bar{\alpha}_{p,A}^{E,\infty}(\text{L}) = b_1 \lfloor \equiv \bar{E}_{p,A}^{\infty}(\text{L}) \rfloor / \bar{V}_A^{\infty}(\text{L};\ T_0)$.

Результаты вычислений по уравнениям (11)–(16) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Численные значения параметров уравнений (11)–(16) для предельно разбавленных растворов H_2O в *н*-алканолах

L	$\left[\frac{\partial \bar{V}_A^{E,\infty}(\text{L})}{\partial \Delta_{sol}H_A^\circ(\text{L})}\right]_T \times 10^9$, Па$^{-1}$	b_1, см^3/(моль K)	$\bar{\alpha}_{p,A}^{\infty}(\text{L}) \times 10^3$, K^{-1}	$\bar{\alpha}_{p,A}^{E,\infty}(\text{L}) \times 10^3$, K^{-1}	$T\bar{\alpha}_{p,A}^{E,\infty}(\text{L}) - 1$	$\bar{\beta}_{p,A}^{E,\infty}(\text{L}) \times 10^9$, Па$^{-1}$	$\bar{\beta}_{p,A}^{\infty}(\text{L}) \times 10^9$, Па$^{-1}$
MeOH	−1.15	−0.015	−1.0	−1.3	−1.4	1.6	2.0
EtOH	−0.01	0.011	0.77	0.51	−0.85	0	0.4
n-PrOH	0.73	0.030	2.0	1.7	−0.48	−0.3	0.1
n-BuOH	0.79	0.036	2.2	1.9	−0.43	−0.3	0.1
n-PenOH	1.01	0.039	2.2	1.9	−0.43	−0.4	0
n-HexOH	1.19	0.035	2.0	1.7	−0.49	−0.6	−0.2
n-HepOH	1.42	0.036	2.02	1.7	−0.49	−0.7	−0.3
n-OctOH	1.35	0.042	2.3	2.0	−0.40	−0.5	−0.1

Обозначения: $b_1 \equiv \bar{E}_{p,A}^{\infty}(\text{L}) = [\partial \bar{V}_A^{\infty}(\text{L})/\partial T]_p$ – предельная парциальная молярная расширяемость воды в спирте, в случае $\bar{\alpha}_{p,A}^{\infty}(\text{L})$ и $\bar{\beta}_{p,A}^{\infty}(\text{L})$ величина $\bar{\alpha}_{p,A}^{*}(H_2O;\ 298.15\ \text{K}) \approx 0.257 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}$; $\bar{\beta}_{T,A}^{*}(H_2O;\ 298.15\ \text{K}) \approx 0.452 \times 10^{-9}\ \text{Па}^{-1}$ [17].

Значение коэффициента избыточной парциальной изотермической сжимаемости воды в MeOH имеет положительный знак (табл. 2). В случае системы EtOH + H_2O величина $\bar{\beta}^{E,\infty}_{T,A}(L) \approx 0$, а для растворов H_2O в *н*-алканолах ряда *n*-PrOH – *n*-OctOH рассматриваемая величина отрицательна по знаку и изменяется в указанном ряду водосодержащих растворителей в достаточно узком интервале численных значений. Аналогичные выводы можно сделать и в отношении тенденции изменения величины $\bar{\alpha}^{E,\infty}_{p,A}(L)$ в ряду спиртов MeOH – *n*-OctOH, с той лишь разницей, что для метанольного раствора воды значение коэффициента избыточной парциальной изобарной расширяемости отрицательно, тогда как для остальных систем *н*-алканол + + H_2O – имеет положительный знак (см. табл. 2).

Выше уже отмечалось, что выбор величин $(\partial V^*_A/\partial p)_T$ и $(\partial V^*_A/\partial T)_p$ в качестве "стандартов" (параметров сравнения) удобен тем, что, во-первых, эти объемные характеристики достаточно легко определяются экспериментально, и, во-вторых, выражаемые через (12) и (13) разности можно отождествить с изменениями сжимаемости и расширяемости структурной упаковки неэлектролита A под влиянием изменения природы взаимодействия моля его молекул с окружением. Данное допущение формально отвечает виртуальному процессу замены межмолекулярных связей A–A в индивидуальной жидкой среде растворенного вещества связями A–L. При этом отрицательному значению $\bar{\alpha}^{E,\infty}_{p,A}(L)$ и положительному значению $\bar{\beta}^{E,\infty}_{T,A}(L)$, согласно (12) и (13), соответствуют тождественные неравенства $\alpha^*_{p,A} > \bar{\alpha}^{\infty}_{p,A}(L)$ и $\beta^*_{T,A} > \bar{\beta}^{\infty}_{T,A}(L)$.

Рассматривая с данной точки зрения приведенные в табл. 2 результаты, можно сделать вывод, что феномен отрицательной расширяемости H_2O в MeOH, по всей видимости, обусловлен образованием в растворе молекулярных "сольватокомплексов" A–L с такой упаковкой, которая является более устойчивой к воздействию внешнего давления (т.е. менее сжимаемой), чем локальные структурные образования в чистой водной среде. Нельзя исключить, что подобное соотношение сжимаемостей составляет физическую основу уменьшения величины $\bar{\alpha}^{E,\infty}_{p,A}(L)$ с ростом температуры и в случае других известных на сегодняшний день жидких водосодержащих систем, характеризующихся указанным аномальным поведением растворенного вещества. Это – растворы воды в *трет*-бутаноле [19–21] и *трет*-пентаноле (до 298.15 K) [22].

Из данных табл. 2 также видно, что в случае предельно разбавленного раствора H_2O в EtOH сжимаемости образующихся в растворе молекулярных агрегатов A–L, по-видимому, близки к таковым в структурной упаковке растворенного вещества. Напротив, увеличение парциальной расширяемости воды в алканолах ряда *n*-PrOH – *n*-OctOH [$\bar{\alpha}^{\infty}_{p,A}(L) > \alpha^*_{p,A}$] можно связать с образованием в спиртовом растворе более сжимаемой, чем в индивидуальной водной среде, молекулярной упаковки вокруг растворенной молекулы H_2O [$\bar{\beta}^{\infty}_{T,A}(L) > \beta^*_{T,A}$].

Таким образом, несмотря на некоторую условность рассмотренного выше подхода, корреляционная зависимость $\bar{V}^{E,\infty}_A(L)$ от $\Delta_{sol}H^\circ_A(L)$ имеет вполне строгий физический смысл, поскольку производная $\left[\partial V^{E,\infty}_A(L)/\partial \Delta_{sol}H^\circ_A(L)\right]_T$, согласно (11), в первом приближении представляет собой изменение изотермической сжимаемости системы L + A при замене собственного молекулярного окружения растворенного вещества A на "сольватное" окружение из молекул растворителя L. Исходя из известных термодинамических соотношений [6] нетрудно также прийти к выводу о том, что для изоэнтропийных условий (S = const)

$$\left[\partial V^{E,\infty}_A(L)/\partial \Delta_{sol}H^\circ_A(L)\right]_S = -\left[\bar{\beta}^{\infty}_{S,A}(L) - \beta^*_{S,A}\right] = -\bar{\beta}^{E,\infty}_{S,A}(L),$$

где $\bar{\beta}^{\infty}_{S,A}(L)$ и $\bar{\beta}^{E,\infty}_{S,A}(L)$ – соответственно коэффициент парциальной изоэнтропийной сжимаемости растворенного в среде L вещества A и его избыточное значение относительно величины $\beta^*_{S,A}$, т.е. коэффициента изоэнтропийной сжимаемости A в индивидуальном состоянии.

Автор статьи выражает признательность профессору В.К. Абросимову за полезную дискуссию и ценные замечания по существу рассматриваемой проблемы, а также Е.Ю. Лебедевой за оказанное содействие в подготовке данной публикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Standard quantities in chemical thermodynamics // Pure Appl. Chem. 1994. V. 66. № 3. P. 533.
2. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
3. *Абросимов В.К., Королев В.В., Афанасьев В.Н. и др.* Экспериментальные методы химии растворов: денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия и другие методы. Сер. "Проблемы химии растворов". М.: Наука, 1997. 351 с.
4. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М.* Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. 240 с.

5. *Виноградова О.О., Абросимов В.К.* // Тез. докл. 8 Всесоюзн. конф. по хим. термодинамике и калориметрии. Красноярск, 24–26.09.1991. С. 92.
6. *Хачкурузов Г.А.* Основы общей и химической термодинамики. М.: Высш. школа, 1979. 268 с.
7. *Nilsson S.-O.* // J. Chem. Thermodyn. 1986. V. 18. № 12. P. 1115.
8. *Duer W.C., Bertrand G.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 14. P. 3894.
9. *Королев В.П., Батов Д.В., Крестов Г.А.* // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. Вып. 9. С. 1921.
10. *Bender T.M., Van Hook W.A.* // J. Chem. Thermodyn. 1988. V. 20. № 9. P. 1109.
11. *Иванов Е.В., Абросимов В.К.* // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 6. С. 1047.
12. *Sakurai M., Nakagawa T.* // J. Chem. Thermodyn. 1982. V. 14. № 3. P. 269.
13. *Sakurai M., Nakagawa T.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1982. V. 55. № 5. P. 1641.
14. *Sakurai M., Nakagawa T.* // J. Chem. Thermodyn. 1984. V. 16. № 2. P. 171.
15. *Грасин В.И., Абросимов В.К.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 2. С. 317.
16. *March K.N., Richards A.E.* // Austr. J. Chem. 1980. V. 33. № 10. P. 2121.
17. *Kell G.S.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1977. V. 6. № 4. P. 1109.
18. *Иванов Е.В., Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю.* // Докл. РАН. 2003. Т. 391. № 1.
19. *Грасин В.И.* Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 2002. 175 с.
20. *Грасин В.И., Абросимов В.К.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1992. № 3. С. 568.
21. *Sakurai M.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1987. V. 60. № 1. P. 1.
22. *Sakurai M.* // J. Solut. Chem. 1989. V. 18. № 1. P. 37.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1406–1409

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 542.934:577.112.34

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ТВЕРДЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

© 2004 г. Д. Л. Котова, Д. С. Бейлина, Т. А. Крысанова

Воронежский государственный университет

E-mail: kris_SL_TN@mail.ru

Поступила в редакцию 22.07.2003 г.

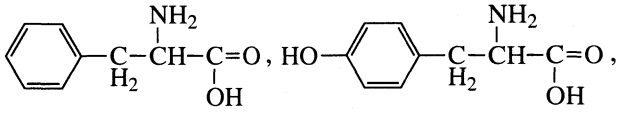
Изопиестическим методом исследован характер взаимодействия воды с твердыми образцами ароматических и гетероциклических аминокислот в широком интервале ее активности. Получены изотермы поглощения воды для тирозина и гидрохлорида гистидина. Рассмотрены закономерности поглощения молекул воды HisHCl. Определен ряд гидратационной способности исследуемых аминокислот, который не совпадает с их растворимостью. Рассчитана энергия Гиббса взаимодействия воды с Tyr и His HCl.

Вода участвует в построении биологических структур и играет в них структурную и функциональную роль. Исследуя сорбцию и десорбцию воды белками, авторы работы [1] показали, что под действием воды структура биосоединения изменяется. Известно [2, 3], что межмолекулярные взаимодействия в системе вода–биомолекула определяют растворимость соединения и способность его вступать в различные биологические превращения. Молекулы аминокислот, выступающие как мономерные единицы белка, могут быть использованы в качестве модельных при изучении биопроцессов. В [4] представлен экспериментальный материал по структурам кристаллогидратов некоторых биологически активных веществ. Однако в литературе имеется ограниченное число работ о взаимодействии молекул воды с твердыми образцами биомолекул [4–7]. Применение изопиестического метода позволяет исследовать закономерности взаимодействия молекул воды с аминокислотами в широком интервале ее активности.

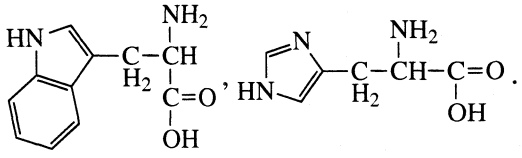
Кристаллическая решетка аминокислот образована биполярными ионами, или цвиттер-ионами, т.е. протон карбоксильной группы протонирует аминогруппу той же молекулы [8]. В [4, 9] убедительно показано, что в молекулярных кристаллах укладка молекул подчиняется принципу плотнейшей упаковки. Внедрение молекул воды в структуру аминокислот, т.е. образование совместной упаковки мелких молекул воды и крупных молекул основного соединения возможно, если молекулы растворителя смогут расположиться таким образом, чтобы реализовались условия для образования водородных связей. В данной работе представлены результаты исследования взаимодействия молекул воды с ароматическими и гетероциклическими аминокислотами в твердом состоянии. Выбор объектов исследования обусловлен большим интересом к этим аминокислотам, обладающим сравнительно небольшой растворимостью [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны аминокислоты фирмы "Reanal" (Венгрия): ароматические – фенилаланин (Phe), тирозин (Tyr) и гетероциклические – триптофан (Trp) и моногидрохлорид гистидина (HisHCl). Растворимость их в воде при температуре 298 K составляет 3.00, 0.05, 1.14 и 4.30 г/100 мл воды соответственно. Структурные формулы изучаемых аминокислот приведены ниже:



(Phe) (Tyr)



(Trp) (His HCl)

Исследование поглощения молекул воды аминокислотами проводили изопиестическим методом в интервале активности растворителя (a_w) от 0.110 до 0.990 [10] при 295.0 ± 1.0 K. Аминокислоты (АК) массой 0.100 г приводили в изопиестическое равновесие с насыщенными растворами солей, для которых известна активность молекул

воды в паре. Время, в течение которого устанавливалось изопиестическое равновесие, зависело от активности растворителя и составляло от 2 до 20 суток. Контроль за достижением равновесия и определение количества поглощенного растворителя осуществляли методом гравиметрии по изменению массы препарата. В качестве критерия достижения равновесия служило установление постоянной массы образца. Для получения надежного результата проводили серию из пяти параллельных опытов в идентичных условиях. Воспроизводимость результатов составила $S_r = 3.21 \times 10^{-3}$.

В качестве контрольных методов использовали метод ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа; ИК-спектры снимали на приборах "Spekord 75-IR" и ИК-спектрометре ФТ-02 с Фурье-преобразователем в интервале частот 400–4000 $см^{-1}$ по методике [11]. Интерпретацию спектров осуществляли, используя данные литературы [11, 12].

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН 4-17 в автоматическом режиме с шаговым перемещением 0.1 и временем экспозиции в каждой точке 1 с на CoK-излучении. Во время съемки дифрактограмм кюветы вращали вокруг нормали к отражающей плоскости для увеличения числа зерен, попадающих в "отражающее" положение. Для анализа полученных результатов проводили три параллельных измерения. Межплоскостные расстояния (d) и интенсивность (I) дифракционных линий оценивали по специальным программам [13]. Ошибка применяемого метода составила 5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

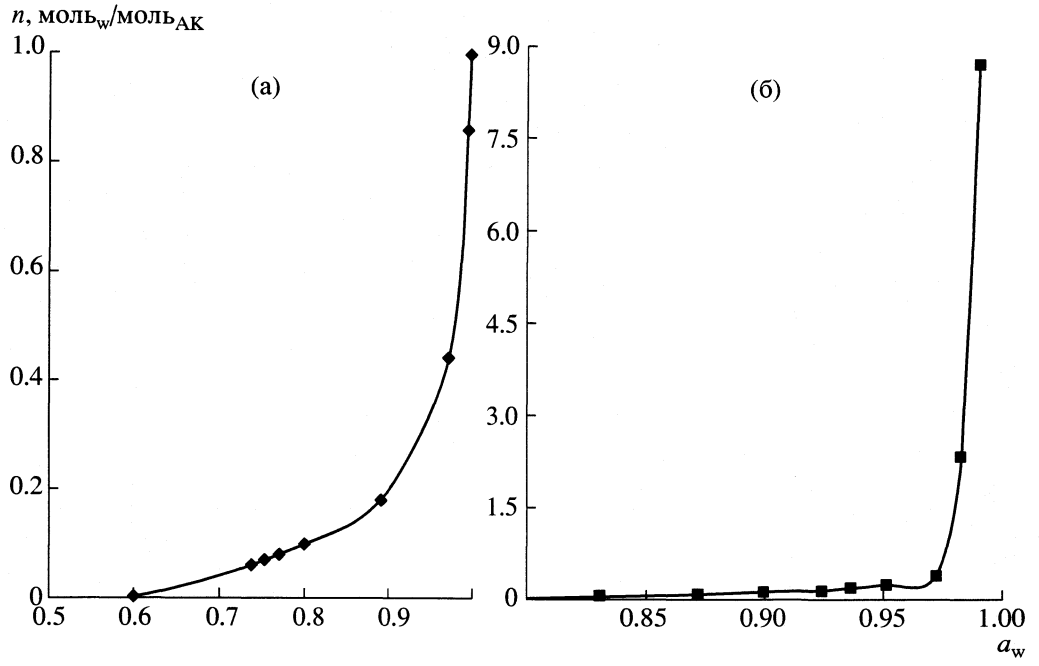
Для твердых образцов фенилаланина, тирозина, триптофана и моногидрохлорида гистидина получены экспериментальные количественные данные по поглощению молекул воды, обладающих различной активностью. Установлено, что фенилаланин и триптофан взаимодействуют с растворителем только при его активности выше 0.980. Количество поглощенного растворителя составляет 0.2 $моль_w/моль_{АК}$. Согласно данным ИК-спектроскопии присутствие незначительного количества растворителя в структуре аминокислот приводит к появлению полос поглощения соответственно для Phe и Trp при 3680 $см^{-1}$ и 3710 $см^{-1}$, характеризующих одиночные молекулы воды. Низкая гидратационная способность фенилаланина и триптофана, по-видимому, обусловлена насыщением связей $COO^-...NH_3^+$ за счет внутри- и межмолекулярных взаимодействий в структуре аминокислот [14, 15]. Можно предположить, что Phe и Trp при высокой активности молекул воды адсорбируют ее на своей поверхности, т.е. устанавливается равновесие между молекулами растворителя в паре и адсорбируемыми молекулами. В [14] отмечено, что для ароматических аминокислот, не имеющих активных групп в боковом радикале, структурообразование идет по OH-связям, исключительно между амино- и карбоксильными группами. Образование этих связей проявляется в малой доступности молекул воды к активным группам Phe и Trp.

Для тирозина и моногидрохлорида гистидина получены изотермы поглощения воды, представляющие собой зависимость количества молекул воды, взаимодействующих с аминокислотой (n $моль_w/моль_{АК}$), от активности растворителя (a_w) (рисунок). Для этих аминокислот изотерма имеет форму, выпуклую по отношению к оси абсцисс, характерную для гидрофобных соединений. Вид изотерм предполагает слабое взаимодействие в системе вода–аминокислота [16].

В интервале a_w от 0.700 до 0.900 гидратационная способность тирозина мала и составляет не более 0.2 $моль_w/моль_{АК}$. Изменение активности выше 0.900 вызывает рост степени гидратации тирозина. При $a_w = 0.990$ количество поглощенной воды составляет одну молекулу на молекулу аминокислоты. Согласно данным работы [14], в структуре тирозина молекулы вытянуты вдоль самой длинной оси и сосредоточены в отдельных слоях, почти параллельных плоскости. Максимум поглощения при 3212 $см^{-1}$ на спектрограмме тирозина указывает на участие OH-группы в образовании водородных связей в системе упаковки молекул в кристалле аминокислоты. Наличие полос поглощения при 3166, 2510 и 2365 $см^{-1}$ подтверждает литературные сведения о связи молекул тирозина как в слоях, так и между слоями посредством связей N–H...O и OH...O [14].

На присутствие молекул воды в структуре тирозина, выдержанного при высокой активности растворителя, и участие фенольного радикала в образовании связи R–OH...HOH указывают: уширение линии спектра в области 3600–2600 $см^{-1}$, появление полосы поглощения при 3747 $см^{-1}$, а также сдвиг максимума поглощения при 3166 $см^{-1}$ в коротковолновую область спектра (полоса при 3157 $см^{-1}$). Таким образом, специфичность взаимодействия тирозина с водой, определяется наличием в его структуре OH-групп, обладающих сродством к молекулам воды.

Взаимодействие моногидрохлорида гистидина с водой начинается при $a_w = 0.800$. В интервале активности растворителя от 0.800 до 0.975 отмечается незначительное поглощение молекул воды. При $a_w = 0.975$ гидратационная способность HisHCl значительно увеличивается. Количество поглощенных молекул воды при $a_w = 0.990$ составляет 8.5 $моль_w/моль_{АК}$. Присутствие молекул воды в структуре моногидрохлорида гистидина приводит к появлению дополнительных полос в области



Изотермы поглощения молекул воды тирозином (а) и гидрохлоридом гистидина (б).

3800–2500 см$^{-1}$. Полосы поглощения при 2850 и 2780 см$^{-1}$ обусловлены образованием связи молекул воды с азотом имидозольного кольца. Появление полос поглощения при 3400, 3300 и 3224 см$^{-1}$ свидетельствует о расположении молекул воды вблизи цвиттер-ионной группировки аминокислоты. На образование связей "вода–вода" у гидрофобного радикала и наличие одиночных молекул воды указывают полосы поглощения при 3490 и 3752 см$^{-1}$ соответственно.

Методом рентгенодифракционного анализа установлено, что взаимодействие молекул воды с Tyr и HisHCl не приводит к изменению молекулярной структуры аминокислот. Параметры кристаллической решетки остаются неизменными. Выявлено, что удаление молекул воды (выдерживание аминокислот, насыщенных водой, до постоянной массы при активности растворителя 0.110) не приводит к изменению структуры аминокислот. Неизменной остается и температура их разложения.

На основании данных рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии рассмотрены закономерности поглощения молекул воды аминокислотой на примере His HCl. В области активности воды 0.800–0.980 адсорбция растворителя создает на поверхности аминокислоты повышенную по сравнению с паром концентрацию молекул воды, локализованных у функциональных групп HisHCl. Между адсорбируемыми молекулами и паром устанавливается равновесие. Часть адсорбированных молекул воды диссоциирует и существует на поверхности аминокислоты в виде ионов H^+ и OH^-. Между ними и адсорбированными молекулами растворителя при определенной активности воды существует равновесие. С ростом активности растворителя (более 0.980) какая-то часть молекул проникает вглубь кристалла, участвуя в образовании водородных связей с функциональными группами аминокислоты и образуя ассоциаты из молекул растворителя.

Из данных по изотермам равновесного поглощения растворителя аминокислотами рассчитаны величины энергии Гиббса, которые соответственно для Tyr и His HCl равны –11.40 ± 0.34 кДж/моль и –6.97 ± 0.21 кДж/моль.

Согласно полученным экспериментальным данным исследуемые аминокислоты по способности поглощать молекулы воды в широком интервале ее активности можно расположить следующим образом: Phe = Trp < Tyr < His HCl. Полученный ряд гидратационной способности для этих аминокислот совпадает с распределением их по шкале гидрофобности, предложенной в [17]. Обнаружено, что более гидратированный тирозин обладает меньшей растворимостью по сравнению с фенилаланином и триптофаном. Известно [15], что в ароматических соединениях на полярность молекулы оказывает влияние эффект сопряжения. Перераспределение электронной плотности в молекуле тирозина вызывает повышение эффективного положительного заряда на атоме кислорода фенольной группы, что приводит к ослаблению водородной связи между OH-группой и молекулами воды и усилению внутри- и межмолекулярных

связей $COO^-...NH_3^+$ в структуре аминокислоты, что и обуславливает снижение ее растворимости. Полученные экспериментальные данные показывают, что способность аминокислот к образованию с водой совместной упаковки не совпадает с их растворимостью в воде.

Таким образом, установлено, что количество поглощенных молекул воды и энергия Гиббса взаимодействия молекул воды с аминокислотами определяются структурой бокового радикала, а также насыщением связи $COO^-...NH_3^{'Ui}$ за счет внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Altman R.L., Bensons S.W.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 851.
2. *Маленков Г.Г.* // Журн. структур. химии. 1966. Т. 7. № 3. С. 331.
3. *Абросимов В.К., Агафонов Ф.В., Чумакова Р.В. и др.* Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001. С. 403.
4. *Маленков Г.Г.* // Состояние и роль воды в биологических объектах. М.,1967. С. 41.
5. *Есипова Н.Г., Чиргадзе Ю.Н.* // Состояние и роль воды в биологических объектах. М.: Наука, 1967. С. 60.
6. Биохимическая термодинамика / Под ред. Блюменфельда Л.А. М.: Мир, 1982. С. 192.
7. *Котова Д.Л., Виноградова О.А., Калинина Л.М.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 12. С. 2288.
8. *Якубке Х.Д., Ешкайт Х.* Аминокислоты, пептиды, белки. М.: Мир, 1985. С. 455.
9. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1955. 558 с.
10. *Киргинцев А.Н.* Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, 1976. С. 201.
11. *Казицина Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 240.
12. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
13. *Уманский Я.С.* Рентгенография металлов и полупроводников. М.: Металлургия, 1969. 496 с.
14. *Гурская Г.В.* Структура аминокислот. М.: Наука, 1966. 159 с.
15. *Грег С., Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
16. *Бирштейн Т.М.* Состояние и роль воды в биологических объектах. М.: Наука, 1967. С. 16.
17. *Nozaki Y., Tanford C.* // J. Biol. Chem. 1971. V. 246. № 7. P. 2211.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1410–1415

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.13

ЗАВИСИМОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ОТ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2004 г. М. Н. Якубович, В. Л. Стружко

Национальная академия наук Украины, Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского, Киев

E-mail: yakub@inphyschem–nas.kiev.ua

Поступила в редакцию 30.08.2001 г.
После доработки 03.06.2003 г.

Проведен количественный анализ молекулярно-массовых распределений углеводородов, образующихся на катализаторах, содержащих 5%Co, 7.5%Co, 2.5%Fe + 5%Co, а также 2.5%Ni + 5%Co, нанесенных на силикагель, модифицированный катионами циркония. Установлено, что во всех случаях распределения описываются одной и той же математической моделью, выведенной из кинетической схемы, в соответствии с которой рост цепи протекает одновременно по двум различным механизмам. Показано, что добавление Fe к Co вызывает увеличение относительного количества углеводородов, получающихся из интермедиатов, участвующих в росте цепи с большим значением α, что сопровождается снижением активности катализатора; добавление же Ni к Co и увеличение содержания Co в катализаторе приводит к возрастанию активности и оказывает противоположное (хотя и менее выраженное) влияние на вклад различных механизмов в процесс. Наблюдаемые эффекты объяснены тем, что увеличение содержания Co в катализаторе и добавление Ni к Co приводит к возрастанию числа образующихся метильных групп, тогда как добавление Fe к Co вызывает увеличение количества гидроксиметиленовых групп, что тормозит образование углеводородов из алкильных интермедиатов.

В [1–4] проведено исследование синтеза Фишера–Тропша (ФТ) на кобальтовых катализаторах, нанесенных на силикагель, модифицированный катионами четырехвалентного циркония. В [1] предложена кинетическая модель, описывающая молекулярно-массовые распределения (ММР) углеводородов, образующихся при повышенных давлениях. Позднее [4] произведена корректировка модели для учета реакций протекающих в результате гидрогенолиза поверхностных этиленовых соединений. Цель настоящей работы – исследование влияния состава катализатора на ММР углеводородов с использованием разработанной модели.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в проточном реакторе под давлением 5 МПа, отношении $H_2 : CO = 2.2$ в присутствии кобальтовых, железокобальтового и никелькобальтого катализатора, нанесенных на циркониевую форму промышленного силикагеля марки КСК, модифицированного катионами четырехвалентного циркония. Циркониевую форму силикагеля получали через промежуточное получение кальциевой формы путем обработки последней водным раствором хлористого цирконила при температуре 373 K с дальнейшей отмывкой от ионов хлора и сушкой при 393 K. Полученный носитель обрабатывали, исходя из его влагоемкости, водным раствором азотнокислого кобальта при комнатной температуре. Пропитанный образец выдерживали в течение суток, затем сушили при 313 K в атмосфере воздуха 16 ч и прокаливали при 593 K до прекращения выделения NO_2. Состав полученного катализатора (**I**) приведен в табл. 1. Образец разделяли на четыре части. Первая порция загружалась в реактор без дополнительной обработки, три остальных порции под-

Таблица 1. Состав (мас. %) исходного (**I**) и полученных обработкой (**II–IV**) катализаторов

Катализатор	Co	Zr	КСК	Fe	Ni
I	5	1	94		
II	7.5	1	91.5		
III	5	1	91.5	2.5	
IV	5	1	91.5		2.5

Таблица 2. Конверсия CO и количественные характеристики ММР углеводородов

Катализатор	N	v	k	α_1	α_2	x	γ	ω	μ	C	ζ, %	ρ	ξ, %
I	1	1140	32	0.15	0.81	0.90	6.75	2.03	0.00	1.04	47	0.00	47
II	2	1270	55	0.08	0.78	0.94	14.69	3.48	0.00	1.03	37	0.00	37
III	3	1070	23	0.51	0.82	0.73	0.90	0.60	0.00	1.05	71	0.00	71
IV	4	1100	66	0.28	0.80	0.97	2.35	0.76	0.12	0.99	51	0.65	31
V	5	1090	37	0.46	0.86	0.95	0.84	1.41	0.00	1.12	64	0.00	64

Обозначения: N – номер опыта; v – объемная скорость, $ч^{-1}$; k – конверсия CO, %; катализатор **V** ($5Co1Zr94SiO_2$) приготовлен на основе лабораторного селикагеля.

вергались повторной обработке азотнокислыми солями кобальта железа и никеля, в результате которой получены образцы **II–IV**, состав которых приведен в таблице. Перед испытанием катализаторы восстанавливали аргон-водородной смесью (содержащей 3 мол. % H_2) при избыточном давлении 0.3 МПа и ступенчатом повышении температуры до 693 K в течение 8 ч. После восстановления катализаторы выдерживали в течение трех суток в потоке реакционной смеси при температуре 510 K и давлении 5 МПа, после чего проводился эксперимент.

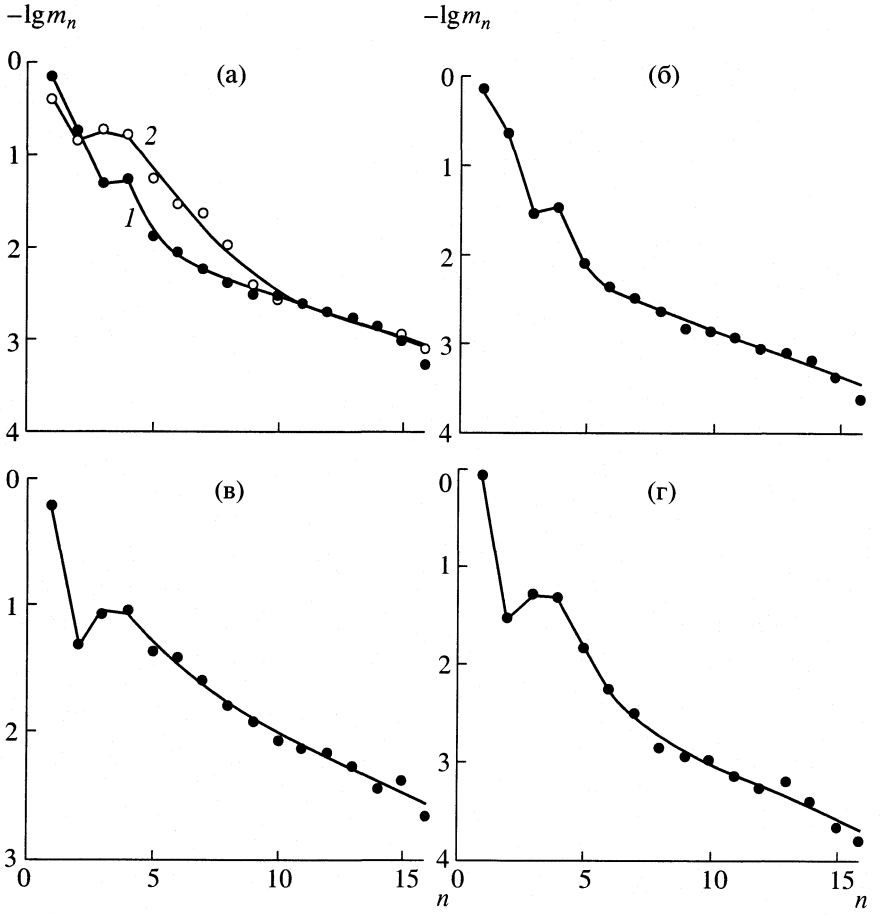


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение углеводородов, образующихся на катализаторах I–IV (а–г соответственно): *1* – промышленный носитель, *2* – лабораторный носитель.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследований представлены в табл. 2 и на рис. 1. Основными продуктами реакции были предельные углеводороды. На кобальтовых и никелькобальтовом катализаторах значительное содержание олефинов наблюдалось в углеводородах C_3 (40–54%) и C_4 (15–23%), в меньшей степени в C_2 (4–8%). Селективность по спиртам не превышала 1%. Напротив, в присутствии железокобальтового катализатора углеводороды C_3–C_4 были парафинами, но в C_2-углеводородах содержалось 41% этилена. Селективность по спиртам составляла 5%.

Молекулярно-массовые распределения углеводородов, образующихся на исследованных катализаторах, отличаются от распределения Андерсона–Щульца–Флори. Распределения углеводородов C_{4+} в той или иной степени нелинейны и во всех случаях подчиняются уравнению Хаффа–Саттерфилда [5]. В [2, 3] проанализированы три возможные причины нелинейности углеводородов C_{4+}, образующихся на катализаторе V: изменение α с увеличением углеродного числа в условиях роста цепи по схеме Херингтона, рост цепи С–С-связей по одному и тому же механизму на двух типах центров и одновременно по двум различным механизмам[1]. Анализ поведения распределений этих углеводородов, являющихся, в основном, предельными соединениями, при изменении условий ведения процесса показал, что нелинейность молекулярно-массового распределения (ММР), скорее всего, обусловлена ростом цепи одновременно по двум различным механизмам. Это хорошо согласуется с результатами, полученными на железосодержащих [6] и кобальтовых катализаторах [7–8], свидетельствующими о том, что образование углеводородов в синтезе Фишера–Тропша (ФТ) может протекать одновременно по двум механизмам, при этом рост цепи через различные типы интермедиатов протекает с различными вероятностями продолжения цепи (обычно $\alpha_1 < \alpha_2$).

Распределение углеводородов C_1–C_4 может значительно изменяться при изменении химического состава катализатора и замене промышленного силикагеля на синтезированный в лаборатории. В большинстве случаев ММР описываются математической моделью, предложенной в [1], по критерию минимума функции $\sum\left(\frac{m_{n(э)} - m_{n(р)}}{m_{n(р)}}\right)^2$, где m – мольная доля продукта, содержащего n атомов углерода; индексы "э" и "р" относятся к экспериментальным и расчетным значениям соответственно (рис. 1а–в). Распределение углеводородов, образующихся на никель-кобальтовом катализаторе, более точно описывается усложненной моделью [4].

В основу математической модели, предложенной в [1], положены следующие представления: рост цепи С–С-связей протекает в результате присоединения одноуглеродных фрагментов одновременно через два типа интермедиатов A_n (где n – число атомов углерода), из которых образуются α_1-углеводороды и B_n, из которых получаются α_2-углеводороды; α_1 и α_2 не зависят от длины цепи; обрыв цепи с образованием α_1-углеводородов протекает через промежуточное образование интермедиатов (A'_n), непосредственно не участвующих в росте цепи по схеме

$$A_n \longrightarrow A'_n \begin{cases} \nearrow C_n^{=}(\text{олефин}) \\ \searrow C_n^{-}(\text{парафин}) \end{cases} . \qquad (I)$$

Молекулярно-массовое распределение углеводородов, образующихся в соответствии с такими представлениями, подчиняется уравнению Хаффа–Саттерфилда [5], в которой коэффициент x может рассматриваться как вероятность образования из CO и H_2 интермедиата A_1 (соответственно, $1 - x$ – вероятность образования интермедиата B_1). Усложнение модели по сравнению с этим уравнением обусловлено тем, что интермедиаты A_4 могут получаться не только из интермедиатов A_3, но и в результате взаимодействия двухуглеродных фрагментов.

Согласно [7, 8] на кобальтовых катализаторах α_1-углеводороды образуются из углеводородных поверхностных соединений. Такой механизм образования углеводородов предполагает присутствие на поверхности металлалкильных комплексов, участвующих в росте цепи, и гидридоалкеновых комплексов, которые в росте цепи не принимают непосредственного участия [9], т.е. не вступают во взаимодействие с одноуглеродными фрагментами. Поэтому можно предположить, что усложнение формы ММР углеводородов происходит в результате протекания следующих реакций

[1] В этих работах в качестве носителя для катализатора использовался силикагель, приготовленный нами в лаборатории по методу, описанному в [2]. Удельная поверхность 390 м^2, диаметр пор 9.8 нм. Молекулярно-массовое распределение углеводородов, образующихся на таком катализаторе при температуре 510 K и давлении 5 МПа, приведено на рис. 1. Следует также отметить, что температура восстановления катализатора в данном случае была на 100 K ниже, чем в опытах 1–4.

$$ZCH_2CH_3 \longrightarrow HZCH_2CH_2 \begin{matrix} \nearrow CH_2CH_2 \\ \searrow CH_3CH_3, \end{matrix} \quad \text{(II)}$$

$$\begin{matrix} HZCH_2CH_2 + CH_2CH_2 \\ \text{или} \qquad (w) \\ HZCH_2CH_2 + HZCH_2CH_2 \end{matrix} \rightarrow HZCH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow \text{углеводороды } C_{4+}, \quad \text{(III)}$$

где Z – активный центр поверхности катализатора, w – эффективная скорость реакции (III).

Образование интермедиата A_4 из двух молекул этилена представляется менее вероятным по двум причинам. Во-первых, такая реакция требует предварительной реадсорбции, по крайней мере, одной из взаимодействующих молекул этилена на свободных центрах, что затруднено при повышенных давлениях (например, увеличение давления сильно тормозит реакцию гидрирования олефинов по двойной связи [10]), во-вторых, в результате реадсорбции этилена образуются не только C_{4+}-, но и C_3-углеводороды [7, 8, 11]. Включение же этиленовых структур в рост цепи по схеме (III) не требует присутствия на поверхности свободных центров, к тому же вероятность протекания таких реакций возрастает при увеличении покрытия поверхности интермедиатами.

Усложнение ММР за счет вторичных реакций по схеме (III) может быть учтено с помощью коэффициента γ (отношение w к эффективной скорости образования интермедиата A_4 из интермедиата A_3 в результате присоединения одноуглеродного фрагмента). Наконец, коэффициент

$$\omega = \alpha_1^{(1)}/\alpha_1 \quad (1)$$

учитывает различие между вероятностью роста цепи для интермедиата A_1 ($\alpha_1^{(1)}$) и интермедиатов A_n.

Позднее [4] модель дополнена коэффициентом μ, учитывающим гидрогенолиз поверхностных этиленовых структур с образованием метильных групп, из которых в дальнейшем образуются метан и высшие углеводороды.

$$\mu = \frac{2w_r}{w_o'}, \quad (2)$$

где w_r – эффективная скорость гидрогенолиза, w_o' – эффективная скорость образования метильных групп из CO и H_2.

Итоговая модель может быть представлена в виде следующей системы уравнений

$$m_1 = C[(1-\omega\alpha_1)(1+\mu)x + (1-\alpha_2)(1-x)], \quad \text{(3а)}$$

$$m_2 = C[(1-\alpha_1)(1+\mu)\omega\alpha_1 x + (1-\alpha_2)(1-x)\alpha_2 - 2(1+\mu)\omega\alpha_1^3\gamma x - 0.5\mu x], \quad \text{(3б)}$$

$$m_3 = C[(1-\alpha_1)(1+\mu)\omega\alpha_1^2 x + (1-\alpha_2)\alpha_2^2(1-x)], \quad \text{(3в)}$$

$$m_n = C[(1-\alpha_1)(1+\mu)(1+\gamma)\omega\alpha_1^{n-1}x + (1-\alpha_2)\alpha_2^{n-1}(1-x)], \quad \text{при } n \geq 4, \quad \text{(3г)}$$

где $C = [1 - \omega\alpha_1^3\gamma x(1+\mu) + 0.5\mu x]^{-1}$.

Рассмотрим как зависят активность и ММР углеводородов от состава катализатора. Из таблицы видно, что замена промышленного носителя на лабораторный образец не приводит к существенному изменению активности кобальтового катализатора (конверсии CO), однако форма ММР при этом значительно меняется. При использовании промышленного носителя отклонение в области C_3 более выражено. Увеличение содержания кобальта в катализаторе, как и добавление никеля к кобальту, приводит к увеличению конверсии CO. Напротив, добавление железа к кобальту и замена части кобальта на железо вызывают снижение активности катализатора. При добавлении никеля (или замене части кобальта на никель) нелинейность ММР углеводородов C_{4+}

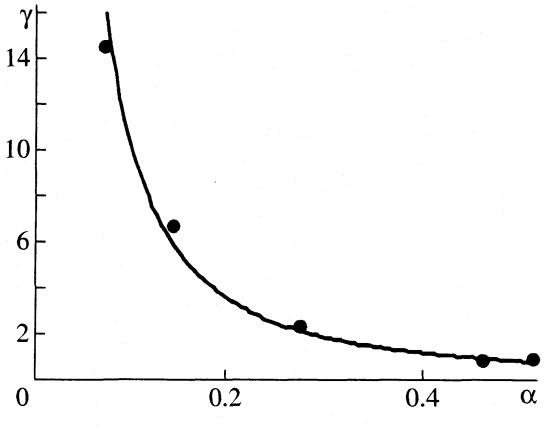


Рис. 2. Зависимость коэффициента γ от вероятности роста цепи α_1.

становится более заметной, при добавлении железа (или замене части кобальта на железо) ММР углеводородов C_{4+} приближается к прямой линии, при этом отклонение в области C_3 становится менее заметным.

Количественные характеристики ММР углеводородов приведены в табл. 2. Вероятность роста цепи α_2 сравнительно слабо зависит от химического состава катализатора. Величина α_1 изменяется в несколько раз. Выяснить зависимость α_1 от состава катализатора не представляется возможным, так как при одном и том же составе (I) она может значительно различаться[2]. То же можно сказать о коэффициенте γ. Однако наблюдается хорошая корреляция межу α_1 и γ, рис. 2. Такая зависимость не является случайной.

Пренебрегая количествами углеводородов C_2 и C_3, образовавшихся из интермедиатов B_2 и B_3, степень превращения C_2-фрагментов в результате вторичных реакций можно оценить по формуле

$$\zeta \approx \frac{c_3/\alpha_1 - c_2}{c_3/\alpha_1} \times 100\%, \quad (4)$$

где c_2 и c_3 – мольные концентрации углеводородов C_2 и C_3. Тогда степень превращения фрагментов C_2 в углеводороды C_{4+} можно представить в виде выражения

$$\xi = \frac{\zeta}{1+\rho}, \quad (5)$$

где ρ – отношение числа фрагментов C_2, подвергшихся гидрогенолизу, к числу превратившихся в углеводороды C_{4+}. Эту величину легко вычислить исходя из двух последних слагаемых в уравнении (3б)

$$\rho = \frac{\mu}{4(1+\mu)\omega\alpha_1^3\gamma}. \quad (6)$$

С другой стороны, коэффициент γ может быть представлен в следующем виде

$$\gamma = 0.01\xi\gamma_{max}, \quad (7)$$

где γ_{max} – значение коэффициента при полном превращении фрагментов C_2 в углеводороды C_{4+}. Из уравнения (3б) следует, что γ_{max} можно определить по формуле

$$\gamma_{max} = \frac{2(1+\mu)\omega\alpha_1^3 x}{(1-\alpha_1)(1+\mu)\omega\alpha_1 x + (1-\alpha_2)(1-x)\alpha_2}, \quad (8)$$

которая существенно упрощается, если снова воспользоваться описанным выше приближением (пренебречь вторым слагаемым в знаменателе)

$$\gamma_{max} \approx \frac{2\alpha_1^2}{(1-\alpha_1)}. \quad (9)$$

В результате получаем

$$\gamma \approx 0.01\xi\frac{1-\alpha_1}{2\alpha_1^2}. \quad (10)$$

Таким образом, если ξ несильно зависит от состава катализатора (что, в частности, будет иметь место, если степень превращения фрагментов C_2 в углеводороды C_{4+} не слишком мала), то при заметном снижении α_1 коэффициент γ должен возрастать. Из табл. 2 видно, что, с одной стороны, степень превращения фрагментов C_2 в углеводороды C_{4+} не является слишком малой, а с другой – различие в значениях α_1 достаточно велико. Это и обуславливает представленную на рис. 2 зависимость γ от α_1, из которой следует, что чем меньше вероятность роста цепи, тем большая часть углеводородов C_{4+} образуется в результате вторичных реакций и тем в большей степени выражено отклонение в области C_3. Данное обстоятельство и объясняет заметное отличие ММР углеводородов (в области C_2–C_4), образующихся на катализаторе I и II от распределений продуктов, получающихся в присутствии других катализаторов.

Можно предположить, что уменьшение активности катализатора при замене части Co на Fe (опыты 2 и 3) объясняется более высокой активностью кобальта. Однако снижение активности при добавлении Fe к Co (опыты 1 и 3) свидетельствует о более сложном влиянии железной компоненты на процесс.

Представления о том, что на железных и кобальтовых катализаторах углеводороды могут одновременно образовываться как из кислородсодержащих интермедиатов, так и из углеводородных поверхностных соединений впервые, повидимому, были высказаны в [12]. Однако существует два принципиальных отличия в механизме синтеза ФТ на этих катализаторах. Во-первых, в присутствии железных катализаторов участие в процессе углеводородных структур невелико, и продукты получаются главным образом из кислородсодержащих интермедиатов, тогда как на кобальтовых наблюдается противоположная картина [12, 13]. Во-вторых, как отмечалось выше, на кобальтовых катализаторах рост цепи C–C-связей через углеводородные интермедиаты протекает с меньшим значением $\alpha = \alpha_1$, в отличие от железных, в присутствии которых α_1-углеводороды получаются из кислородсодержащих соединений [6]. Поэтому в рамках представлений об одновременном росте цепи по двум механизмам следует заключить, что вероятность образования из CO и

[2] Одной из причин снижения α_1 в опыте 1 (по сравнению с опытом 5) может быть увеличение температуры восстановления катализатора.

H_2 одноуглеродных кислородсодержащих интермедиатов (гидроксиметиленовых групп) на железосодержащих активных центрах значительно выше, а на кобальтовых – значительно ниже по сравнению с вероятностью образования углеводородных структур (метильных групп).

Адекватное описание ММР углеводородов уравнениями (3а–г) позволяет предположить, что механизм синтеза ФТ на всех исследованных катализаторах одинаков. Однако нельзя не заметить, что добавление железа к кобальту или замена части кобальта на железо приводит к увеличению вероятности образования из CO и H_2 интермедиатов B_1. С точки зрения сказанного выше это означает, что введение железа в катализатор увеличивает концентрацию на поверхности кислородсодержащих интермедиатов относительно концентрации алкильных соединений. Об этом же свидетельствует увеличение селективности по спиртам. Одновременно происходит снижение конверсии CO. Поэтому можно думать, что при добавлении железа к кобальтовому катализатору получающиеся на железосодержащих активных центрах гидроксиметиленовые группы мигрируют на кобальтсодержащие активные центры, что приводит к уменьшению скорости реакций, ведущих к образованию углеводородов из алкильных интермедиатов. Напротив, добавление к кобальту никеля (на котором синтез ФТ протекает по карбидному механизму[14]) не приводит к снижению активности катализатора или коэффициентах, т.е. эффект от добавления никеля приблизительно такой же, как и от увеличения кобальта в катализаторе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Якубович М.Н.* // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 1. С. 74.
2. *Якубович М.Н., Стружко В.Л.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 1. С. 49.
3. *Якубович М.Н.* // Там же. 2002. Т. 76. № 12. С. 2182.
4. *Якубович М.Н.* // Там же. 2003. Т. 77. № 8. С. 1405.
5. *Huff G.A., Sutterfield C.N.* // J. Catal. 1984. V. 85. № 2. P. 370.
6. *Tau L-M., Dabbagh H., Bao S., Davis B.H.* // Catalysis Letters. 1990. V. 7. P. 127.
7. *Patzlaff J., Liu Y., Graffman C., Gaube J.* // Applied Catal. A: General. 1999. V. 186. P. 109.
8. *Patzlaff J., Liu Y., Graffman C., Gaube J.* // Catalysis Today. 2002. V. 71. P. 383.
9. *Schulz H.* // Applied Catal. A: General. 1999. V. 186. P. 3.
10. *Iglesia E.* // Ibid. 1997. V. 161. P. 59.
11. *Schulz H., Claeys M.* // Ibid. 1999. V. 186. P. 91.
12. *Крюков Ю.Б., Башкиров А.Н., Либеров Л.Г. и др.* // Кинетика и катализ. 1961. Т. 11. Вып. 5. С. 780.
13. *Нефедов Б.К.* Синтезы органических молекул на основе органических соединений. М.: Наука, 1978. 222 с.
14. *Biloen P., Helle J.N., Sachtler W.M.H.* // J. Catal. 1979. V. 58. P. 95.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1416–1421

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА

© 2004 г. П. А. Чернавский

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

E-mail: chern@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 23.06.2003 г.

Рассмотрена возможность химических размерных эффектов и дано термодинамическое обоснование существования таких эффектов для топохимических процессов восстановления наночастиц оксидов. На примере наночастиц кобальта, нанесенных на силикагель, показано, что каждому парциальному давлению водорода соответствует критический размер частиц оксида CoO, такой, что частицы меньшего размера не могут быть восстановлены до металла. Отмечено, что условия восстановления могут существенным образом влиять на характер распределения частиц металла по размерам. Показано, что исследованные закономерности следует учитывать при интерпретации данных температурнопрограммируемого восстановления.

Наночастицы, размеры которых соизмеримы или меньше характерной длины, фигурирующей в той или иной макроскопической теории, являются интересными объектами исследования, поскольку в этом случае ожидаются различные размерные эффекты. В физике малых частиц такие эффекты хорошо известны [1]. В химии наночастиц также известны размерные эффекты и этому вопросу посвящено значительное число работ, а наиболее важные из них достаточно полно отражены в обзоре [2]. Однако следует отметить, что в подавляющем большинстве этих работ рассматриваются частицы число атомов, в которых не превышает 10^2, т.е. размер этих частиц равен или меньше 1–2 нм. Размеры частиц металла в металл-нанесенных катализаторах, как правило, существенно больше и составляет от 5 до 100 нм. Особый интерес представляют топохимические реакции, протекающие в процессе приготовления таких металл-нанесенных систем, а также сопровождающих каталитические превращения и, в частности, окисление наночастиц металла.

Вопрос о размерных эффектах в топохимических реакциях на наночастицах металлов в металл-нанесенных катализаторах в литературе практически не освещен.

Нижнюю границу размеров частиц металла можно определить, исходя из следующих соображений. Расстояние между энергетическими уровнями электрона в частице металла определяется формулой

$$\delta \approx \varepsilon_F/N,$$

где ε_F – уровень Ферми, а N – количество атомов в частице. Отсюда можно оценить N, полагая, что при температуре ~ 20°C величина $\delta = 2.5 \times 10^{-2}$ эВ, ε_F – порядка 10 эВ. Расчет дает $N \approx 400$, а размер соответствующей частицы 2 нм. Частицы меньшего размера, по крайней мере, частично, утрачивают металлические свойства.

Что касается верхней границы размеров, то определение последней зависит от того какие процессы, протекающие в системе, мы примем за размерно-зависимые. Поскольку частицы металла в металл-нанесенных катализаторах контактируют с реакционной средой и с носителем, то, прежде всего, в качестве таких процессов мы должны рассматривать топохимические реакции на границе раздела металл/носитель и металл/реакционная среда.

Особенности химии наночастиц обусловлены, по крайней мере, двумя факторами. Это термодинамика малых частиц и кинетика реакций с участием малых частиц. Для малой частицы применимо понятие термодинамическая фаза, но из-за значительной доли поверхностных атомов отсутствует точная аддитивность свойств частицы по отношению к числу атомов в ней. По этой причине нарушается строгое разделение термодинамических параметров на экстенсивные и интенсивные. Например, для малых частиц, строго говоря, существуют два химических потенциала: дифференциальный $\mu = \partial G/\partial N$ и интегральный $\hat{\mu} = G/N$ [3] (где G – термодинамический потенциал Гиббса), причем $\hat{\mu} - \mu \propto N^{-1/3}$. Наночастицы обладают избыточной по отношению к массивным материалам энергией Гиббса. Повышенное энергосодержание приводит к сдвигам фазовых равновесий в наночастицах [4].

Константа равновесия для гетерогенной реакции с участием наночастиц также будет зависеть от размера частиц, поскольку химический потенциал становится размерно-зависимым. Многочисленные примеры влияния дисперсности на равновесные свойства системы широко представлены в литературе [5, 6], поэтому мы остановимся лишь на одном, важном для дальнейшего рассмотрения, аспекте термодинамики наночастиц. Речь пойдет о зависимости термодинамической реакционной способности от дисперсности.

Хорошо известно, что степень дисперсности может влиять на равновесие химической реакции

$$-\Delta G_d^\circ = RT\ln(K_d/K),$$

где ΔG_d° – изменение энергии Гиббса, связанное с изменением дисперсности, K_d – константа равновесия реакции с участием дисперсных реагентов, K – константа равновесия для недиспергированных реагентов. С увеличением дисперсности увеличивается активность реагентов, а в соответствии с этим изменяется константа равновесия в ту или другую сторону в зависимости от степени дисперсности исходных веществ и продуктов реакции.

Рассмотрим с этой позиции топохимические реакции, происходящие в металл-нанесенных катализаторах. В простейшем случае это реакции окисления и восстановления наночастиц металла и оксида. Пусть имеет место обратимая реакция

$$Me_xO_y + H_2 \longleftrightarrow Me_xO_{y-1} + H_2O.$$

Для краткости обозначим оксид в левой части уравнения буквой А, а в правой – В. Допустим, кроме того, что частицы оксидов имеют сферическую форму, а морфологическую модель реакционного пространства можно схематически представить так, как это изображено на рис. 1.

Запишем изменение энергии Гиббса, соответствующее приведенной выше реакции

$$dG = \mu_B dn_B + \mu_{H_2O} dn_{H_2O} - \mu_A dn_A - \mu_{H_2} dn_{H_2} + \sigma_B dS_B + \sigma_A dS_A, \quad (1)$$

где μ_i – соответствующий химический потенциал, n_i – количество молей i-го компонента реакции, σ_B – поверхностная энергия на границе фаз В – газ, σ_A – поверхностная энергия на границе фаз А и В, S_i – поверхность соответствующей сферы (см. рис. 1). Уравнение (1) можно переписать следующим образом:

$$dG = d\lambda\sum\mu_i + \sigma_B dS_B + \sigma_A dS_A, \quad (2)$$

где $d\lambda = dn_i$.

Выразим теперь поверхность и мольный объем соответствующих оксидных фаз через радиусы вложенных друг в друга сферических частиц (рис. 1). Получим:

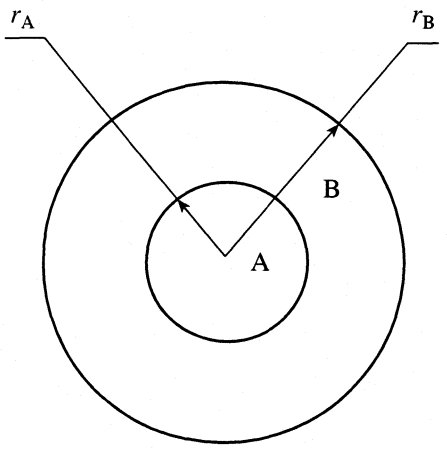


Рис. 1. Модель реакционного пространства.

$$dS_B = 8\pi r_B dr_B; \quad dS_A = 8\pi r_A dr_A;$$
$$V_A = (4/3)\pi r_A^3; \quad V_B = (4/3)\pi r_B^3, \quad (3)$$

тогда соответствующее количество молей реагентов можно записать как

$$n_B = (V_B - V_A)\rho_B^\circ; \quad n_A = V_A\rho_A^\circ, \quad (4)$$

где $\rho_B^\circ = \rho_B/M_B$; $\rho_A^\circ = \rho_A/M_A$, ρ_B и ρ_A – плотности оксидов, M_i – соответствующие молекулярные массы. Отметим, что для любых оксидов имеет место неравенство $\rho_B^\circ > \rho_A^\circ$. Введенные обозначения позволяют выразить изменения мольных долей реагентов через изменения радиусов частиц, т.е.

$$dn_A = 4\pi r_A^2\rho_A^\circ dr_A; \quad dn_B = 4\pi\rho_B^\circ(r_B^2 dr_B - r_A^2 dr_A). \quad (5)$$

С другой стороны,

$$dn_A = dS_A r_A\rho_A^\circ/2 \text{ или } dS_A = 2d_A\lambda/r_A\rho_A^\circ. \quad (6)$$

Аналогичным образом получим:

$$dS_B = 2(1/\rho_B^\circ + 1/\rho_A^\circ)d\lambda/r_B. \quad (7)$$

Используя приведенные выше преобразования, можно переписать уравнения (1), (3) в виде

$$dG = d\lambda\Sigma\mu_i - \sigma_A\frac{2d\lambda}{r_A\rho_A^\circ} + \sigma_B\frac{2(1/\rho_B^\circ + 1/\rho_A^\circ)d\lambda}{r_B}, \quad (8)$$

откуда

$$\frac{dG}{d\lambda} = \sum_i\mu_i - \frac{2\sigma_A}{r_A\rho_A^\circ} + \frac{2\sigma}{r_B}(1/\rho_B^\circ + 1/\rho_A^\circ) \quad (9)$$

и, следовательно,

$$\Delta G = \Delta G_0 - 2\left[\frac{\sigma_A}{r_A\rho_A^\circ} + \frac{\sigma_B}{r_B}(1/\rho_A^\circ + 1/\rho_B^\circ)\right], \quad (10)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса при $r \longrightarrow \infty$ [7]. Поскольку всегда выполняется неравенство $\rho_B^\circ > \rho_A^\circ$, то $\Delta G_0 > \Delta G$.

Таким образом, из (10) следует, что равновесный состав рассматриваемой оксидной системы зависит как от радиуса кривизны поверхностей раздела фаз, так и от поверхностных энергий на соответствующих поверхностях. Вне зависимости от количественных значений параметров, входящих в (10), из уравнения следует, что при восстановлении малых частиц оксида парциальное давление водорода должно превышать равновесное давление, характерное для массивных фаз. Другими словами, каждому парциальному давлению водорода соответствует критический размер частиц оксида, такой, что частицы меньшего размера не могут быть восстановлены. Аналогичные результаты были получены в [8].

На наш взгляд, это обстоятельство позволяет объяснить ряд экспериментальных фактов, имеющих отношение к металл-нанесенным катализаторам.

Так, в процессе гидрирования CO на кобальт-нанесенных катализаторах наблюдается образование оксида CoO при отношениях p_{H_2O}/p_{H_2}, не допускающих образования оксида кобальта в случае массивных фаз [9].

Из вышесказанного следует, что при исследовании систем, содержащих малые частицы ($d <$ < 100 нм) или наночастицы, не всегда можно использовать константы равновесия, рассчитанные для массивных ($r \longrightarrow \infty$) объектов. Цель настоящей работы состоит в экспериментальной проверке закономерностей, вытекающих из (10), а также в исследовании размерных эффектов, обнаруженных при окислении и восстановлении наночастиц Co, нанесенных на силикагель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы для исследования получали традиционным методом пропитки носителя раствором нитрата Co заданной концентрации из расчета 10 мас. % Co. В качестве носителя использовали силикагель с S = 80 м^2/г марки С-80. После пропитки катализаторы сушили в токе воздуха при 100°C в течение 4 ч, после чего помещали в эксикатор. Непосредственно перед экспериментом катализаторы прокаливали в токе Ar в микрореакторе при температуре 400°C в течение 40 мин. Масса катализатора составляла 30 мг. Реактором служила ячейка вибрационного магнитометра, который позволял непрерывно следить за намагниченностью исследуемого образца. Намагниченность полагали пропорциональной массе металлического Co. Восстановление проводили в изотермическом режиме. До заданной температуры катализатор нагревали в токе Ar, а затем ток Ar заменяли на смесь Ar–H_2 заданного состава. Состав смеси изменяли в пределах от 100 до 6% H_2. Температуру восстановления варьировали в диапазоне от 270°C до 600°C. По достижении определенной степени восстановления процесс прерывали, заменяя ток смеси Ar–H_2 на Ar, после чего катализатор охлаждали до температуры ~20°C. Для экспериментов использовали Ar особой чистоты, который подвергали дополнительной очистке от следов кислорода на колонке, заполненной свежевосстановленным катализатором MnO/Al_2O_3.

Окисление проводили в смеси 1% O_2 + He в температурнопрограммируемом режиме. Скорость нагрева – 1 град/мин. Скорость окисления находили путем численного дифференцирования кинетических кривых степень окисления – температура. Ранее было показано, что как при восстановлении, так и при окислении Co, нанесенного на силикагель С-80, влияние массопереноса на кинетику процесса отсутствует [7].

Средний размер частиц Co определяли методом Фурье анализа дифракционных пиков на рентгеновских дифрактограммах. Рентгенометрические измерения проводили на дифрактометре Дрон-2. Средний размер частиц Co для всех исследуемых образцов не превышал 15–20 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние парциального давления водорода на кинетику восстановления наночастиц Co

На рис. 2 приведены зависимости намагниченности в условных единицах (доля восстановленного кобальта) от времени при 500°C и различных парциальных давлениях водорода. Во всех случаях процесс останавливали при достижении степени восстановления 0.7. Из рис. 2 видно, что кинетика восстановления заметно зависит от парциального давления H_2. В диапазоне давлений от атмосферного до 200 Торр наблюдается кинетика с максимальной начальной скоростью, однако при давлениях менее 200 Торр кинетические кривые приобретают сигмоидный характер, который становится все более выраженным по мере уменьшения давления. На рис. 3 приведены зависимости скорости восстановления от времени при различных концентрациях водорода. Из рис. 3 видно, что по мере уменьшения концентрации водорода растет t_m – время достижения максимальной скорости восстановления. Такая закономерность может быть обусловлена, по крайней мере, двумя причинами. Во-первых, увеличение t_m может быть вызвано уменьшением скорости заро-

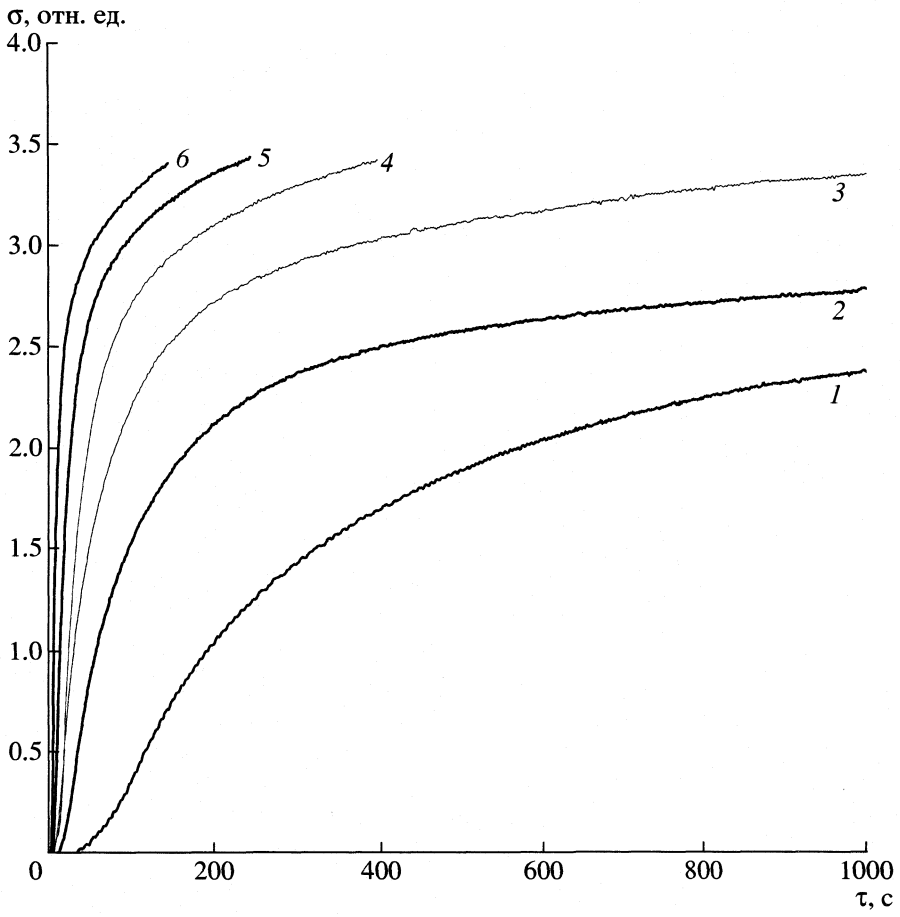


Рис. 2. Кинетика восстановления CoO/SiO_2 при различных парциальных давлениях водорода: 0.6 (*1*), 2.5 (*2*), 5 (*3*), 18 (*4*), 30 (*5*), 100% H_2 (*6*); σ – намагниченность.

дышеобразования. Скорость зародышеобразования, в свою очередь, может зависеть от давления водорода. Во-вторых, как показало численное моделирование, проведенное в работе [10], время достижения максимальной скорости в топохимической реакции зависит от размера частиц, причем $t_m \propto \ln d$, где d – диаметр частицы.

Кинетика окисления наночастиц Co, восстановленных при различных парциальных давлениях водорода

Ранее нами было показано [11], что при температурнопрограммируемом окислении системы наночастиц Co существует зависимость температуры максимума скорости окисления от среднего размера частиц металла. Причем, если распределение частиц металла по размерам бимодальное, то на зависимости скорости окисления от температуры будет наблюдаться два максимума скорости. В общем случае, чем меньше размер частиц, тем ниже температура максимума скорости окисления. В настоящей работе мы использовали эту закономерность для сопоставления средних размеров частиц Co в катализаторах Co/SiO_2, восстановленных в различных условиях.

На рис. 4 приведена зависимость степени окисления Co от температуры в процессе температурнопрограммируемого окисления (ТПО) катализатора Co/SiO_2 в смеси 1% O_2 в He. Процесс окисления завершается при 300°C и, следовательно, протекает в так называемой низкотемпературной области, для которой характерно образование тонких пленок оксида. Кинетика образования тонких пленок оксида при пониженных температурах сравнительно хорошо описывается теорией Кабрера–Мотта [12]. Теория предсказывает существование некоторой критической температуры, ниже которой пленка достигает предельной толщины несколько десятков ангстрем, после чего ее быстрый рост прекращается. Каждой температуре соответствует некоторая толщина оксидной пленки δ, которая определяется следующим законом:

$$\delta = \frac{Veb}{(W - 39kT)}, \qquad (11)$$

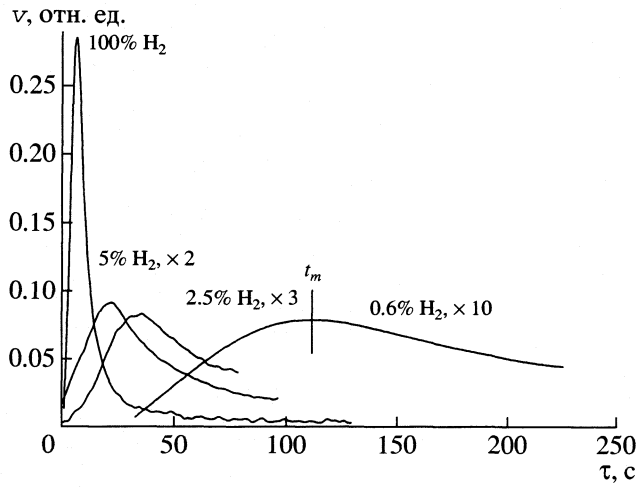


Рис. 3. Зависимости скорости восстановления (v) CoO/SiO_2 от времени при различных парциальных давлениях водорода.

где V – потенциал, создаваемый электрическим полем в слое оксида, e – заряд электрона, b – величина, приблизительно равная половине межплоскостного расстояния в кристаллической решетке оксида, W – работа, необходимая для перемещения катионной вакансии с поверхности в объем, k – постоянная Больцмана. Из формулы (11) следует, что предельная толщина существует лишь при температурах, меньших $W/39k$.

Возвращаясь к результатам, приведенным на рис. 4, отметим, что наблюдающийся в начальный момент резкий рост степени окисления обусловлен окислением частиц Co, радиус которых меньше или равен $\delta(T)$ для 20°C, а также образованием оксидной пленки на всех остальных частицах Co. Очевидно, что степень окисления в начальный момент ТПО характеризует долю частиц, радиус которых меньше $\delta(T)$ для 20°C.

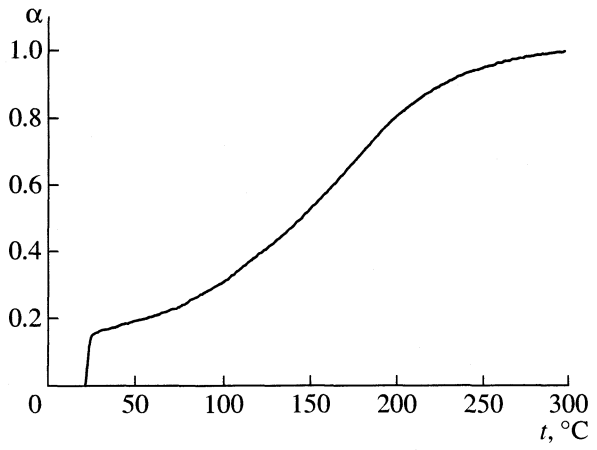


Рис. 4. Зависимость степени окисления (α) наночастиц Co от температуры.

На рис. 5 приведена зависимость степени окисления в начальный момент ТПО от парциального давления водорода, при котором проводилось предварительное восстановление катализатора. Из приведенных на рис. 5 данных следует, что с ростом парциального давления водорода при одной и той же степени восстановления в катализаторе растет доля частиц Co, размер которых меньше 2δ. По некоторым оценкам [13] величина δ при температуре ~20°C составляет от 3 до 5 нм. Таким образом, параметры распределения частиц Co по размерам зависят от парциального давления водорода в процессе восстановления. Указанный экспериментальный факт подтверждает справедливость вывода, сделанного на основании приведенного выше термодинамического уравнения (10).

Численное дифференцирование кривых ТПО, аналогичных приведенной на рис. 4, позволяет получить зависимость скорости окисления от температуры для катализаторов, восстановленных при различных концентрациях водорода. На рис. 6 приведены зависимости скорости окисления от температуры для катализаторов Co/SiO_2, восстановленных при двух различных парциальных давлениях водорода. Из рис. 6 видно, что увеличение концентрации H_2 влечет снижение температуры максимума скорости окисления, а это, как отмечалось выше, означает уменьшение среднего размера частиц Co. Напротив, уменьшение парциального давления водорода при восстановлении приводит к росту температуры максимума скорости окисления, кроме того, наблюдается немонотонное изменение скорости окисления с ростом температуры. На кривой в

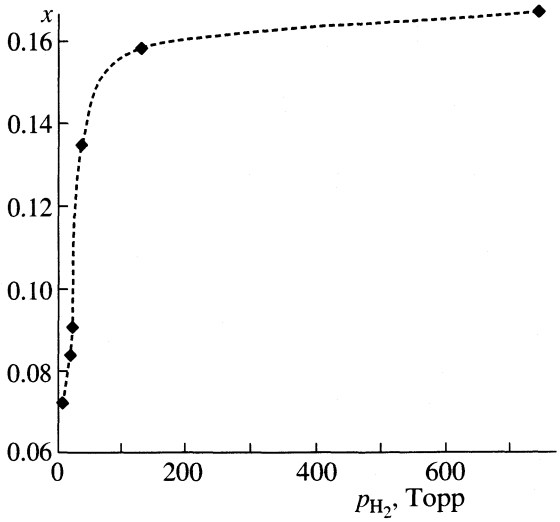


Рис. 5. Зависимость доли окисленного Co в начальный момент ТПО (x) от парциального давления водорода, при котором производилось предварительное восстановление катализатора.

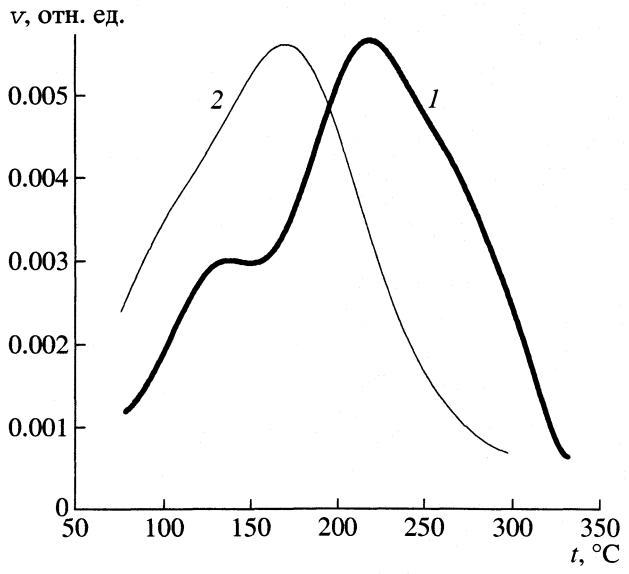


Рис. 6. Зависимости скорости окисления (v) от температуры для катализаторов, восстановленных при различных парциальных давлениях водорода: 19 (*1*) и 750 Торр (*2*).

этом случае наблюдается два максимума скорости, что свидетельствует в пользу бимодального распределения частиц Co по размерам [11]. Таким образом, параметры распределения частиц по размерам зависят от парциального давления водорода при восстановлении. Это обстоятельство заставляет по иному рассматривать результаты исследования катализаторов методом температурнопрограммируемого восстановления (ТПВ). В методе ТПВ, как правило, используется сравнительно низкое парциальное давление водорода, ~5% H_2 в Ar, т.е. ~37 Торр. Ранее нами было показано, что характер распределения частиц Co по размерам влияет на вид ТПВ спектра катализатора [14]. Из данных, приведенных в настоящей работе, следует, что справедливо и обратное, т.е. парциальное давление водорода, используемое в ТПВ эксперименте, влияет на распределение частиц металла по размерам. Это обстоятельство, безусловно, следует учитывать при исследовании металл-нанесенных катализаторов методом ТПВ.

Таким образом, один из выводов настоящей работы состоит в том, что, изменяя парциальное давление водорода в процессе восстановления металл-нанесенных катализаторов можно целенаправленно влиять на форму распределения частиц металла по размерам.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32556).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 368 с.
2. *Сергеев Г.Б.* // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. С. 22.
3. *Hill T.L.* Thermodynamics of small systems. N.Y.: W.A. Benjamin Inc., 1963.
4. *Морохов И.Д., Петинов В.И. и др.* // Успехи физ. наук. 1981. Т. 133. С. 653.
5. *Полторак О.М.* Лекции по химической термодинамике. М.: Высш. школа, 1971. С. 254.
6. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. С. 356.
7. *Чернавский П.А.* // Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 2001.
8. *Huijuan Bi, Weiping Cai, Caixia Kan* // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. P. 7491.
9. *Sewell G.S., van Steen E., O'Connor C.T.* // Catal. Lett. 1996. V. 37. P. 255.
10. *Чернавский П.А., Кузьмичев А.Н.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. С. 339.
11. *Чернавский П.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 636.
12. *Cabrera N., Mott N.F.* // Rep. Prog. Phys. 1949. V. 12. P. 163.
13. *Лермонтов А.С.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2003.
14. *Чернавский П.А., Лермонтов А.С., Панкина Г.В. и др.* // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. С. 292.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1422–1426

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 539.219

МНОГОСТУПЕНЧАТЫЕ ИЗОТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ ГЕЛИЯ И ГЕЛИЕВАЯ ДЕФЕКТОСКОПИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПАЛЛАДИЯ С СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2004 г. А. Я. Купряжкин*, А. Н. Жиганов*, Р. Р. Мулюков**, А. В. Вязовой**

*Уральский государственный технический университет (УПИ), Екатеринбург

E-mail: kupr@dpt.ustu.ru

**Российская академия наук, Институт проблем сверхпластичности металлов, Уфа

E-mail: radik@anrb.ru

Поступила в редакцию 26.11.2002 г.

Методом гелиевой дефектоскопии (насыщение дефектов гелием) в интервале температур от 293 до 508 K и давлений насыщения от 0 до 25.5 МПа исследована растворимость гелия и возможность анализа дефектности в поликристаллическом палладии с субмикрокристаллической структурой. Получены изотермы растворимости гелия, имеющие ступенчатый характер с четырьмя "плато". Показано, что "плато" обусловлены последовательным насыщением одним, двумя, тремя и четырьмя атомами гелия вакансионных кластеров, образовавшихся при изготовлении образцов. Установлено, что энергия растворения гелия в вакансионных кластерах изменяется от -0.028 ± 0.005 эВ при растворении гелия в свободных кластерах до 0.070 ± 0.007 эВ при растворении гелия в кластерах, предварительно заполненных тремя атомами гелия. На основе предложенной модели предложено полуэмпирическое уравнение многоступенчатой изотермы растворимости и определена концентрация вакансионных кластеров. Результаты сравнены с данными других авторов.

Исследование насыщения дефектов гелием [1] – высокочувствительный метод получения характеристик дефектов вакансионного типа в кристаллах. Основные работы в этом направлении проведены с ионными кристаллами. Так, в [2] методом гелиевой дефектоскопии получены характеристики собственных дефектов в LiF, в [3, 4] определены энергии распада примесно-вакансионных комплексов в $CaF_2 + Gd^{3+}$, в [5] показана возможность определения концентрации примеси лития – донора примесных вакансий в CaF_2. Представляет интерес изучение возможностей гелиевой дефектоскопии для анализа дефектности несовершенных поликристаллов, обладающих субмикрокристаллической структурой. Субмикрокристаллические материалы содержат повышенную объемную плотность границ, причем размер зерен [6] составляет ~ 100 нм. Границы зерен имеют повышенную плотность зернограничных дислокаций, избыточную энтальпию [7], их физическая ширина почти на порядок превосходит кристаллографическую [8]. Ответственным за обнаруживаемое специфическое поведение этих материалов может быть наличие вакансий [8] и вакансионных кластеров [8, 9] в них. Характер поведения растворимости газов в таких системах практически не изучен. Самостоятельный интерес при этом представляет выяснение характера взаимодействия гелия с металлами и дефектами в поликристаллах металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования диффузии и растворимости гелия выбран образец палладия чистотой 99.99%, субмикрокристаллическая структура в котором получена с помощью большой пластической деформации методом кручения под квазигидростатическим давлением на установке типа наковальни Бриджмена [6, 7, 10]. Известно, что большую пластическую деформацию характеризуют истинной логарифмической степенью $e = \ln(l_k/l_0)$, где l_0 и l_k – начальный и конечный размеры [11]. В данном случае $e = 7$.

Исследования микроструктуры проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 2000EX. Как следует из электронно-микроскопических исследований, в результате интенсивной пластической деформации образцы приобретают сильно диспергированную структуру со средним размером зерен 150 нм. Плотность дислокаций $\sim 3 \times 10^{10}$ см$^{-2}$.

Образец для исследований имел форму пластинки толщиной $h = (6.1 \pm 0.3) \times 10^{-3}$ см, общей геометрической площадью поверхности $2S = (2.5 \pm \pm 0.1)$ см^2 и массой $m = (90.9 \pm 0.1)$ мг.

Экспериментальные исследования растворимости гелия в палладии проводили на установке, описанной в [12], методом термодесорбции гелия из предварительно насыщенного в гелиевой атмосфере образца при заданных температуре на-

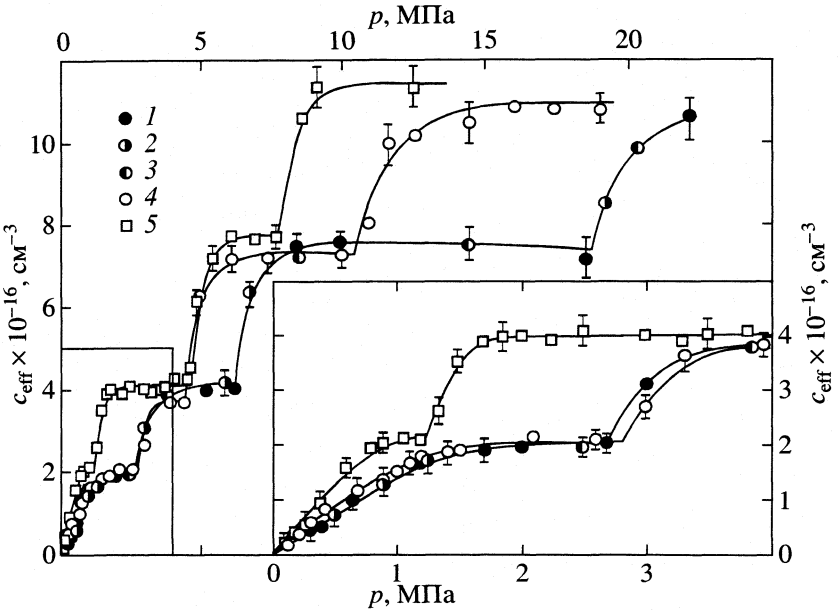


Рис. 1. Изотермы растворимости гелия в поликристаллическом палладии с субмикрокристаллической структурой при 403 K (*1*), 403 K после отжига при 508 K (*2*), 403 K после резкого изменения давления насыщения (*3*), 433 K (*4*), 508 K (*5*); сплошные линии – аппроксимация.

сыщения (T) и давлении насыщения (p) с переброской образца из камеры насыщения в измерительную камеру. Растворимость гелия в палладии вычисляли по полной дегазации образца. Погрешность определения растворимости не превышала 10%.

Исследования проводили в интервале температур от 293 до 508 K и давлений насыщения от 0 до 25.5 МПа.

На рис. 1 приведены изотермы растворимости $c_{ef}(p)$ для температур 403, 433 и 508 K (остальные изотермы опущены для удобства представления результатов). Все изотермы имеют выраженный ступенчатый характер с наличием четырех ступеней и "плато" на каждой изотерме с достаточно четким разделением конца предыдущего "плато" и начала новой кривой с последующим выходом на очередное "плато". Положения соответствующих "плато" на оси растворимости для изотерм с разными температурами совпадают в пределах погрешности измерения c_{ef}.

Отжиг при максимальной температуре и получение изотерм при повышении или снижении давления насыщения не меняют характера зависимости $c_{ef}(p)$ в пределах погрешности измерений (рис. 1).

В [12] показано, что зависимость десорбционного потока гелия из предварительно насыщенного образца от времени соответствует решению задачи десорбции газа из объема образца, что указывает на объемный механизм растворения.

На рис. 2 (кривая *1*) приведены результаты измерений температурной зависимости растворимости гелия в Pd для линейного участка первой ступени (плато), приведенные к одной атмосфере (10^5 Па). Как следует из данных, результирующая зависимость может быть представлена двумя участками, описываемыми экспоненциальными зависимостями

$$c_{ef} = c_{01}\exp(-E_1^p/kT). \quad (1)$$

Значения предэкспоненциальных множителей c_{01} и соответствующих им энергий растворения E_1^p для обоих участков приведены в таблице.

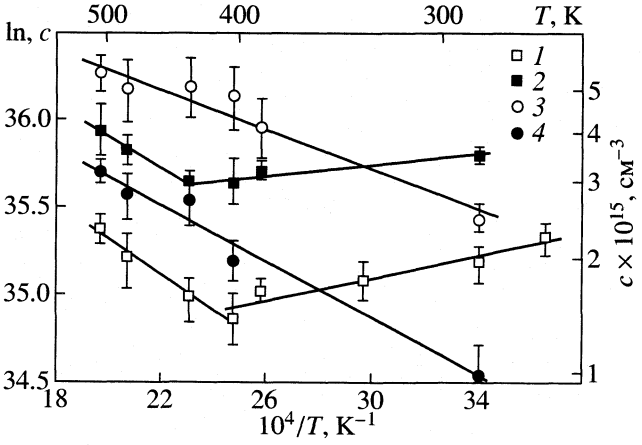


Рис. 2. Температурные зависимости $c_i = f(T)$ для участков с линейной зависимостью $c_{ef} = f(p - p_{0i})$ для разных ступеней: *1–4* – первая–четвертая ступени соответственно; сплошные линии – аппроксимация.

Параметры температурной зависимости $c_i(T)$ гелия в Pd с субмикрокристаллической структурой на участках с линейной зависимостью $c_{ef} = f(p - p_{0i})$ для четырех ступеней согласно соотношению (3)

№ ступени, i	T, K	c_{0i}, $10 \times {}^{15}$, см$^{-3}$	E_i^p, эВ
1	273 ± 400	$0.64^{+0.11}_{-0.13}$	−0.028 ± 0.005
	400 ± 508	$15.8^{+3.5}_{-4.5}$	0.086 ± 0.009
2	293 ± 430	$2.17^{+0.17}_{-0.18}$	−0.010 ± 0.003
	430 ± 508	$23.1^{+5.1}_{-6.6}$	0.077 ± 0.009
3	293 ± 508	$18.2^{+3.0}_{-3.6}$	0.050 ± 0.006
4	293 ± 508	$15.3^{+2.8}_{-3.4}$	0.070 ± 0.007

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для анализа полученных результатов рассмотрим потенциальный рельеф насыщаемого гелием образца (рис. 3). Гелий, диффундируя в объем образца, может занимать междоузлия (позиция "i"), характеризуемые энергией растворения гелия E_i^p, вакансии с энергией растворения E_v^p, дислокации с энергией растворения E_d^p, границы зерен с энергией растворения E_b^p, сравнимой с энергией адсорбции на поверхности E^A и скопления вакансий (кластеры вакансий), энергия растворения одного атома в котором равна E_1^p. Следует заметить, что значение энергии растворения гелия в любом из дефектов зависит от числа атомов гелия и повышается при увеличении числа последних. В кластере вакансий эта энергия зависит также от числа вакансий. Она повышается при отрыве вакансий от кластера (для упрощения рассматриваем кластеры только в форме пузырьков одинакового размера).

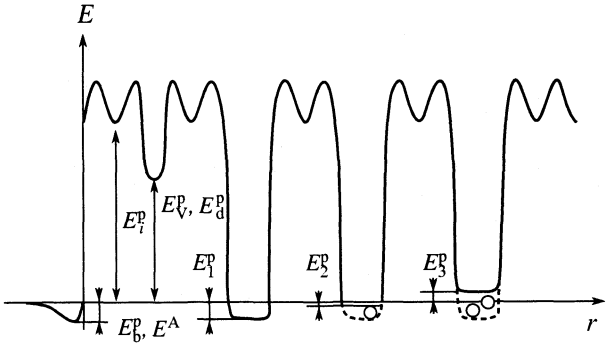


Рис. 3. Потенциальный рельеф насыщаемого гелием поликристаллического палладия: E^A – энергия адсорбции гелия на поверхности; E_i^p, E_V^p, E_d^p, E_b^p – энергия растворения атома гелия в междоузлии, вакансии, дислокации, границе зерна соответственно; E_1^p, E_2^p, E_3^p – энергия растворения атома гелия в свободном вакансионном кластере, в вакансионном кластере, заполненном одним и двумя атомами гелия соответственно.

Рассмотрим равновесие системы газ–дефектный кристалл, содержащий r различных энергетических позиций для насыщения с концентрациями c_j^* ($j \subset 1 \ldots r$). После записи выражения термодинамического потенциала Гиббса для раствора одноатомного газа в кристалле с учетом насыщения существующих позиций растворенным газом, из равенства химических потенциалов гелия, находящегося в газовой фазе и произвольной энергетической позиции растворения "j" в кристалле, нетрудно получить (см., например, [1])

$$c_{ef}(p) = \sum_{j=1}^{r} \frac{c_j^* L_j p \exp(-E_j^p/kT)}{1 + L_j p \exp(-E_j^p/kT)}, \qquad (2)$$

где L_j – константа, слабо зависящая от температуры и давления, c_j^*, E_j^p – концентрация насыщаемых позиций и энергия растворения в них гелия.

Как следует из полученного выражения, при преобладании одной позиции для растворения гелия $r \equiv 1$ зависимость $c_{ef}(p)$ при повышении давления выходит на "плато", а при малых p зависимость $c_{ef}(T)$ описывается экспоненциальным законом.

Из исследования размера зерен при отжиге идентичных образцов в [9] показано, что в интервале температур от 293 до 508 K их размер увеличивается более чем в 2 раза, а следовательно, существенно уменьшается концентрация мест для растворения гелия в границах зерен.

По расчетам на ЭВМ [13], энергии растворения гелия в вакансии Pd составляют $E_v^p = 0.52$ эВ, а в междоузлии $E_i^p = 3.68$ эВ, что существенно превышает полученные значения E_{ef}^p (таблица, рис. 2). Следовательно, согласно расчетным значениям, вакансии и междоузлия так же, как и, собственно, границы зерен, должны быть исключены из рассмотрения, так как их вклад в (2) должен быть пренебрежимо мал. Аналогичный вывод можно сделать и о дислокациях, энергия растворения в которых сравнима с энергией растворения в вакансиях.

С другой стороны, экспериментальные данные по взаимодействию гелия с поверхностью твердых тел [14] дают отрицательные значения энергии адсорбции гелия на поверхности в диапазоне от 0.026 до 0.029 эВ. Последние сравнимы с

энергией соответствующего низкотемпературного участка кривой растворимости (рис. 2, кривая *1*; таблица, ступень 1) для линейного участка первой ступени ("плато") $E_1^p = (-0.028 \pm 0.005)$ эВ и указывают на физическую адсорбцию атомов гелия на свободной внутренней поверхности достаточно больших (≥10 вакансий) кластеров вакансий, локализованных, по-видимому, вблизи границ зерен и не отжигающихся при температуре исследования.

Следовательно, в сумме (2) должен остаться единственный член $r = j = 1$ с параметрами, характеризующими вакансионные кластеры, описывающий выход растворимости на первое "плато" (полагая, что они слабо различаются по размерам). Тогда первое "плато" на зависимости $c_{ef} = f(p)$ должно отвечать заполнению каждого из кластеров одним атомом гелия.

Значения растворимости, соответствующие каждому из четырех зарегистрированных "плато" (рис. 1), при повышении давления относятся как 1 : 2 : 3 : 4. Такое возможно только в том случае, если при повышении давления и заполнения всех кластеров одним атомом гелия (первое "плато") последующий рост давления насыщения приводит к заполнению тех же позиций вторым атомом гелия (второе "плато"), а затем третьим (третье "плато"), четвертым (четвертое "плато") соответственно.

Принятый механизм растворения предполагает независимое описание нового заполнения предварительно насыщенных (одним, двумя, тремя атомами гелия) кластеров соотношением (2), $r = 1$, в котором должно быть учтено смещение зависимости $c_{ef}(p)$ по осям p и c_{ef} к началу новой ступени. И, следовательно, в новых координатах для каждой ступени со своим "плато", так же как для первой ступени, может быть записано соотношение (2), $r = 1$, описывающее заполнение свободных кластеров (первая ступень), предварительно заполненных кластеров одним атомом гелия (вторая ступень), двумя атомами гелия (третья ступень) и тремя атомами гелия (четвертая ступень) соответственно.

В таком случае для описания ступенчатой изотермы можно предложить полуэмпирическое соотношение, представляющее зависимость общей эффективной растворимости в виде суммы четырех независимых функций типа (2), $r = 1$

$$c_{ef}(p) = \sum_{i=1}^{4} \frac{c_i^* L_i (p - p_{0i}) \exp(-E_i^p / kT)}{1 + L_i (p - p_{0i}) \exp(-E_i^p / kT)} \theta(p - p_{0i}), \quad (3)$$

где $c_1^* = c_2^* = c_3^* = c_4^* = (2.3 \pm 0.3) \times 10^{16}$ см$^{-3}$ – концентрация позиций растворения для каждой кривой (концентрация кластеров вакансий); p_{0i} – давление, при котором начинается ступень с номером i; $\theta(x) = 1$ $(x \geq 0)$, $\theta(x) = 0$ $(x < 0)$.

Такое независимое описание ступеней позволяет выделить на каждой из них участок пропорционального давлению насыщения роста растворимости и провести обработку температурной зависимости растворимости для фиксированного давления на этом участке для остальных ступеней экспоненциальной зависимостью (1). Значения, соответствующих каждой ступени энергий $E^p_{1,2,3,4}$ приведены в таблице. При этом смысл энергии для каждой ступени – энергия растворения гелия в свободном вакансионном кластере, в кластере, заполненном одним, двумя и тремя, соответственно, атомами гелия.

Низкотемпературная энергия растворения гелия (рис. 2, таблица) отвечает растворению одного атома гелия в свободном кластере ("адсорбция") на поверхности кластера с энергией $E_1^p = -(0.028 \pm 0.005)$ эВ. Повышение температуры приводит к смене знака энергии растворения с отрицательного на положительный (0.086 ± 0.009) эВ. Поскольку при этом положение первого "плато", а следовательно, и концентрация насыщаемых позиций остаются неизменными, это означает, что изменение механизма растворения происходит в рамках одного и того же типа дефектов – кластера вакансий. Таким изменением может быть изменение состояния кластера, связанное с отрывом от него одиночной вакансии с повышением температуры.

Изменение энергии растворения гелия в кластере, в зависимости от его заполнения находится в логическом соответствии с предложенной моделью (3). Так, растворение второго атома гелия в кластерах приводит к уменьшению абсолютных значений энергии растворения до (-0.010 ± 0.003) эВ в низкотемпературной и (0.077 ± 0.009) эВ в высокотемпературной областях за счет дополнительного, по сравнению с первым участком, взаимодействия He–He.

Дальнейшее повышение давления насыщения приводит к появлению третьей ступени и увеличению количества атомов гелия в кластере $N \geq 2$, что, по-видимому, делает энергетически невыгодным отрыв вакансии от кластера, приводит к реализации всего лишь одной области на зависимости $c_i = f(1/T)$ (таблица, ступень 3) и уменьшению энергии растворения гелия до $E_3^p = (0.050 \pm 0.006)$ эВ, по сравнению с высокотемпературными участками ступеней 1, 2 (таблица), за счет увеличения числа вакансий в кластере.

Дальнейшее увеличение числа атомов гелия $N \geq 3$ приводит к росту энергии растворения, в сравнении с предыдущим участком, до $E_3^p = (0.070 \pm$

±0.007) эВ за счет дополнительного взаимодействия Не–Не. Уточнение приведенного характера насыщения вакансионных кластеров требует дополнительных исследований, в частности, моделирования указанных процессов на ЭВМ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-01-97924-р2002агидель–а) и Комплексной программе РАН "Нанокристаллы и супрамолекулярные системы".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Купряжкин А.Я., Куркин А.Ю., Китаев Г.А.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 12. С. 3083.
2. *Купряжкин А.Я., Куркин А.Ю.* // ФТТ. 1993. Т. 35. № 11. С. 3003.
3. *Купряжкин А.Я., Куркин А.Ю., Дудоров А.Г.* // Там же. 1996. Т. 38. № 4. С. 1272.
4. *Купряжкин А.Я., Рыжков М.В., Дудоров А.Г.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 7. С. 1238.
5. *Куркин А.Ю., Купряжкин А.Я., Королев Н.Е. и др.* // Высокочистые вещества. 1990. № 3. С. 184.
6. *Nazarov A.A., Mulyukov R.R.* // Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology / Ed. by Goddard W., Brenner D., Lyshevsk S., Iafrate G. CRC Press, 2002. 824 p.
7. *Mulyukov R.R., Starostenkov M.D.* // Acta Met. Sinica. 2000. V. 13. № 1. P. 301.
8. *Shabashov V.A., Ovchinnikov V.V., Mulyukov R.R. et al.* // Nanostr. Mat. 1999. V. 11. № 8. P. 1017.
9. *Wurschum R., Kubler A. et al.* // Ann. de Chim. Sci. des Mat. 1996. V. 21. P. 471.
10. *Смирнова Н.А., Левит В.И., Пилюгин В.П. и др.* // Физика металлов и металловедение. 1986. Т. 61. С. 1170.
11. *Золотаревский В.С.* М.: Металлургия, 1983. 352 с.
12. *Жиганов А.Н., Купряжкин А.Я., Мулюков Р.Р., Биткулов И.Х.* // ЖТФ. 1998. Т. 72. № 11. С. 96.
13. *Wilson W.D., Johnson R.A.* "Rare gas in metals", In Interatomic potentials and simulation of lattice defects / Ed. by Gehlen P.G. *et al.* N.Y.–L.: Plenum Press, 1972. P. 375.
14. Межфазовая граница газ–твердое тело / Под ред. Флада Э. М.: Мир, 1970. 430 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1427–1432

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.979.733

АКТИВАЦИЯ NH-СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛАХ ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНОВ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

© 2004 г. Д. Б. Березин*, О. В. Толдина, Р. С. Кумеев****

**Ивановский государственный химико-технологический университет*

***Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

E-mail: berezin@isuct.ru

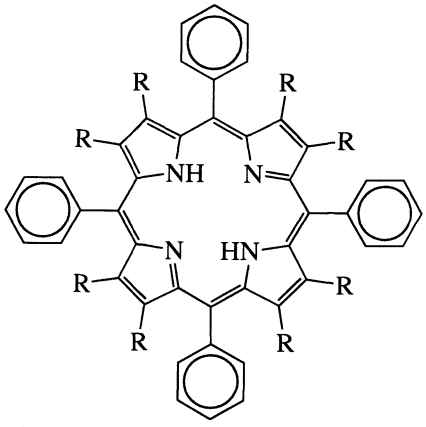
Поступила в редакцию 31.01.2003 г.

Методами химической кинетики, ^{1}H ЯМР-спектрометрии и калориметрии показано, что в отличие от классических порфиринов их тетрабензозамещенные аналоги вступают в слабое кислотно-основное взаимодействие с электронодонорными растворителями, результатом которого является активация (делокализация) NH-связей в их молекулах и усиление координационных свойств тетрабензопорфиринов в среде этих растворителей (Py, DMSO, DEA). Сделан вывод, что тетрабензопорфирины, являясь промежуточным структурным звеном, разделяющим собственно классические и жесткие неклассические порфирины, по свойствам приближаются к последним.

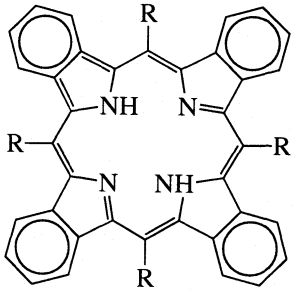
Значительные успехи в синтезе и исследовании свойств порфиринов (H_2P) с необычной структурой, особенно, достигнутые в последнее десятилетие [1–2], позволяют обогатить классификацию этих соединений, подразделив их на H_2P с классическими свойствами и на неклассические, обладающие геометрической и π-электронной структурой, а также свойствами, отличающимися от общеизвестных.

Классические H_2P, например, тетрафенилпорфин (H_2TPP, I), имеют плоский, умеренно жесткий макроцикл, характеризуются низкой N-основностью и NH-кислотностью лигандов, умеренно высокой стабильностью комплексов с *d*- и *p*- металлами, значительными скоростями комплексообразования в протонодонорных и низкими – в электронодонорных растворителях. Их структура и свойства исследовались в течение многих десятилетий [3] вплоть до начала 90-х гг. XX в.

К типичным неклассическим порфиринам относятся как неплоские молекулы, преимущественно, с седлообразным типом искажения (например, додекафенилпорфин ($H_2P(Ph)_{12}$, II), так и плоские,



I – R = H (H_2TPP)
II – R = Ph ($H_2P(Ph)_{12}$)



III – R = H (H_2TBP)
IV – R = Ph ($H_2TBP(Ph)_4$)

высокоароматичные H_2P (порфиразины, фталоцианины). Для обеих групп неклассических H_2P, напротив, характерны повышенные NH-кислотные свойства, низкие скорости комплексообразования в протонодонорных и высокие – в электронодонорных растворителях [2]. Причины неклассического поведения соединений изложены в [4].

Основным признаком неклассичности порфиринов является способность их лигандов к активации NH-связей уже в присутствии слабых оснований и образованию NH-делокализованных структур [2, 5], которая резко изменяет координационное поведение этих биолигандов. Состояние NH-связей в молекуле лиганда H_2P (локализованные или делокализованные), с одной стороны, а также строение и степень прочности сольватной оболочки иона металла ($MX_2(Solv)_{n-2}$), с другой, являются двумя основными факторами, влияющими на скорость реакции комплексообразования (1) [3], где H_2P и MP соответственно, порфирин-лиганд и его металлокомплекс, Solv – растворитель, $MX_2(Solv)_{n-2}$ – сольватокомплекс соли *d*-металла MX_2, где X – анион.

В зависимости от структуры порфиринового лиганда (классический или неклассический), а также от природы растворителя (электронодонорный или электроноакцепторный) превалирует тот или иной фактор

$$H_2P(Solv) + MX_2(Solv)_{n-2} \longrightarrow MP(Solv) + 2HX + mSolv. \quad (1)$$

Поскольку классические H_2P не способны к активации NH-связей растворителями, скорость реакции (1) для них определяется, в основном, прочностью сольватной сферы соли и уменьшается по мере ее упрочнения, т.е. при переходе от электронодонорных растворителей (Py, DMSO, DMF) к электроноакцепторным (например, AcOH) [3]. Неклассические порфирины, как жесткие, так и неплоские, делокализовывают NH-связи, передавая один или оба протона на молекулы электронодонорного растворителя с образованием комплексов с переносом протона (КПП) [5] и, тем самым, облегчают процесс вступления металла в координационный центр лиганда H_2P. Поэтому лучшей средой для проведения реакции (1) с неклассическими H_2P являются электронодонорные растворители, активирующие NH-связи, несмотря на то, что сольватокомплексы солей металлов, образующиеся в их среде, очень прочны [6]. В среде протонодонорного растворителя или уже в его присутствии в растворе в малых количествах реакция (1), напротив, тормозится по причине полной локализации NH-связей в составе молекулы H_2P в этих условиях [7].

С этих позиций тетрабензопорфирины, например тетрабензопорфин (H_2TBP, III) и тетрафенилтетрабензопорфин ($H_2TBP(Ph)_4$, IV), представляют интерес как промежуточное структурное звено между собственно порфиринами и фталоцианинами, не имеющее четкой принадлежности ни к типично классическим, ни к типично неклассическим H_2P [8]. Ранее [7] при изучении (1) в среде пиридина с добавками уксусной кислоты (MX_2 = = $Cu(AcO^-)_2$ и $Zn(AcO^-)_2$) мы предположили, что тетрабензопорфирины все же могут быть отнесены к группе H_2P с неклассическими свойствами. Это предположение основывается на аналогии в кинетике комплексообразования соединений III и IV с типичными неклассическими порфиринами. Протонодонорные добавки (AcOH) и в том, и в другом случае приводят к замедлению, а затем и к полному ингибированию (1) (неклассическое поведение лигандов). Это происходит несмотря на существенную дестабилизацию сольватосоли металла типа $[MX_2(AcOH)_{n-2}]$ по сравнению с $[MX_2(Py)_{n-2}]$ [6], что позволяет сделать вывод о частичной делокализации NH-связей в молекулах III и IV в среде Py и локализации их при добавлении AcOH [7].

Целью настоящей работы является обсуждение новых данных, свидетельствующих в пользу принадлежности тетрабензопорфиринов к H_2P с неклассическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования (I–IV) получены, очищены и идентифицированы в соответствии с [9, 10]. Органические растворители очищали и осушали согласно [11]. Ацетат цинка ("х. ч.") перед использованием перекристаллизовывали из ледяной AcOH и высушивали в вакууме (353K, 1 мм рт. ст.) Методика кинетических измерений не отличалась от описанной ранее, например, в [12]. ЭСП снимали на спектрофотометре "Hitachi U-2000". Спектры ^1H ЯМР регистрировали на спектрометре "Bruker" с рабочей частотой 200 МГц при 303 K, используя ТМС в качестве внутреннего стандарта. Величины изменения энтальпии растворения (ΔH_p) измеряли на прецизионном ампульном калориметре согласно [13]. Экспериментальные данные приведены в табл. 1–3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных по кинетике комплексообразования тетрабензопорфина (III) и его тетрамезофенилзамещенного аналога (IV) с ацетатом цинка в среде индивидуальных Py и DMSO, а также в системах "Py–диэтиламин (DEA)" и "DMSO–DEA" (табл. 1, рис. 1) следует, что соединения III и IV склонны к некоторой химической активации (делокализации) NH-связей в присутствии диэтиламина (DEA, $pK_B = 3.02$), более сильного основания, чем собственно DMSO и Py ($pK_B = 8.82$). Электро-

Таблица 1. Зависимость кинетических параметров реакции координации порфиринов (I, III, IV) ацетатом цинка от природы электронодонорного растворителя, $c_{H_2P} = 2.6 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{ZnAc_2} = 2.6 \times 10^{-3}$ моль/л, 298 K

Растворитель	$\lambda_{эксп}$, нм	$k_v \times 10^2$, л/(моль с)	E_a, кДж/моль	$-\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль K)
		H_2TPP (I)		
Py	505	(4.20 ± 0.37)	60 ± 7	77 ± 24
Py + 1M DEA	504	(1.23 ± 0.12)	67 ± 3	65 ± 9
		H_2TBP (III)		
Py	632	(0.69 ± 0.07)	51 ± 1	124 ± 3
Py + 0.1M DEA	631	9.40 ± 0.86	64 ± 2	39 ± 7
Py + 1M DEA	631	81.40 ± 0.79		
DMSO	660	Реакция не протекает (T = 348 K)		
DMSO + 0.01M DEA	656	Реакция не протекает (T = 348 K)		
DMSO + 0.1M DEA	660	*65.30 ± 6.70*	–	–
		$H_2TBP(Ph)_4$ (IV)		
Py	605	(10.02 ± 0.01)	38 ± 1	143 ± 3
Py + 0.01M DEA	635	(10.90 ± 1.00)	50 ± 3	88 ± 9
Py + 0.1M DEA	635	50.70 ± 4.98	52 ± 2	67 ± 9
Py + 1M DEA	635	392.50 ± 4.05	53 ± 4	48 ± 13
DMSO	640	8.60 ± 0.91	54 ± 2	75 ± 8
DMSO + 0.1M DEA	654	88.3 ± 9.03	53 ± 3	60 ± 8

Примечание. Значения в скобках получены экстраполяцией; величина, выделенная курсивом, – при 358 K.

нодонорные DMSO и Py являются удобной средой для проведения реакции (1) с тетрабензопорфиринами по сравнению с протонодонорными растворителями как в чистом виде, так и в виде добавок [7–8]. Присутствие в растворе более сильной электронодонорной компоненты (DEA), активирующей NH-связи в молекуле H_2P, ускоряет реакцию комплексообразования тетрабензопорфиринов (III) и (IV) прямо пропорционально ее концентрации (коэффициент корреляции R^2 = 0.99) в изученном интервале (рис. 1). Напротив, прибавление DEA к пиридиновому раствору классического лиганда тетрафенилпорфина (I), NH-связи в котором надежно локализованы, тормозит реакцию (1). Ранее [3] было показано, что присутствие NH_3, имидазола и других электронодонорных добавок с концентрацией более 10^{-2} моль/л в этанольных растворах хлорофилла-лиганда и протопорфирина крови (классические H_2P) замедляет реакцию их комплексообразования более чем на порядок [3].

Таким образом, исследованные тетрабензопорфирины (III) и (IV) оба проявляют неклассические свойства в реакции (1), хотя и относятся к различным структурным типам – H_2TBP принадлежит к жестким ароматическим системам, тогда как $H_2TBP(Ph)_4$, как и все додеказамещенные порфирины [1], пространственно искажен. По-видимому, склонность к активации NH-связи выше у плоского H_2TBP, чем у $H_2TBP(Ph)_4$, непланарность которого недостаточно выражена, поскольку исходный жесткий тетрабензопорфириновый макроцикл препятствует искажению молекулы [1, 10]. Так, в 1 M растворе DEA в пиридине H_2TBP реагирует в 120 раз быстрее по сравнению с чистым Py, тогда как $H_2TBP(Ph)_4$ – только в 40 раз быстрее.

По-видимому, прибавление уже малых количеств DEA (до 0.01 M) приводит к упрочнению

Таблица 2. Влияние природы растворителя на положение сигнала NH-протонов в спектрах ^1H ЯМР порфиринов (I, II, IV), 303 K

Растворитель	δ_{NH}, м.д.
H_2TPP (I)	
$CDCl_3$	–2.76
DMSO d_6	–2.91
DMSO d_6 + 0.1M DEA	–2.91
$H_2TBP(Ph)_4$ (IV)	
$CDCl_3$	–1.16
DMSO d_6	–1.10
DMSO d_6 + 0.1M DEA	Не обнаружен
$H_2P(Ph)_{12}$ (II)*	
$CDCl_3$	–0.90
DMSO d_6	+1.00

Таблица 3. Стандартные изменения энтальпии растворения $\Delta H^\circ_р$ и относительной сольватации $\Delta H^\circ_{пер}$ мезо-фенилзамещенных H_2P в органических растворителях (кДж/моль)

Порфирин	$\Delta H^\circ_р$	$\Delta H^\circ_р$	$-\Delta H^\circ_{пер}$	$\Delta H^\circ_р$	$-\Delta H^\circ_{пер}$
	C_6H_6	$CHCl_3$		DMF	
H_2TPP (I) [15]	+20.7 ± 0.2	+9.9 ± 0.2	10.8	+10.9 ± 0.2	9.8
$H_2TBP(Ph)_4$ (IV)	–4.1 ± 1.9	–30.2 ± 1.7	26.1	–36.7 ± 2.2	32.6
$H_2P(Ph)_{12}$ (II) [16]	–17.2 ± 1.0	–52.5 ± 1.9	35.3	–23.9 ± 1.3	6.7

сольватной сферы соли в результате замещения молекул растворителя DMSO или Py более сильным (согласно DN) лигандом DEA. Это влечет за собой рост энергии активации в реакции (1). Как видно на примере системы "$H_2TBP(Ph)_4$–Py–DEA" (табл. 1), дальнейшее увеличение концентрации DEA не влияет на энергетику реакции (1), однако дополнительная сольватация переходного состояния реакции (1) (выраженная величиной $\Delta S^{\neq}$ [3]) при этом постоянно снижается. Это объясняется тем, что NH-группировки порфирина перед вступлением соединения IV в реакцию (1) уже сольватированы DEA и степень их сольватации возрастает с увеличением концентрации основания.

Следует также отметить, что, по сравнению с пиридином (ε = 12.3), в среде DMSO (ε = 46.7) реакция (1) в присутствии равных количеств DEA протекает эффективнее (а значит, NH-связи в большей степени активированы). Скорость реакции $H_2TBP(Ph)_4$ с $ZnAc_2$ в Py при добавлении 0.1 M DEA возрастает в 5 раз, а в среде DMSO при аналогичной добавке основания – в 10 раз. Этот факт согласуется с представлениями об увеличении устойчивости КПП неклассических порфиринов в средах с более высокой диэлектрической проницаемостью [5]. В то же время в чистом Py реакция (1) протекает быстрее по сравнению с DMSO, обладающем более слабыми комплексообразующими свойствами. Например, константа устойчивости (K) смешанного сольвата $[ZnAc_2(AcOH)_3(Py)]$ составляет 1700 ± 100, тогда как для $[ZnAc_2(AcOH)_3(DMSO)]$ она равна 204 ± 9 [6].

Если в реакцию (1) вступает порфирин, легко образующий КПП (например, соединение II), в котором NH-связи уже делокализованы, реакция комплексообразования протекает очень быстро. Тетрабензопорфирины (III–IV) в отличие от типичных неклассических H_2P с ярко-выраженной NH-активностью, дающих легкоотличимый электронный спектр поглощения (ЭСП) комплекса с переносом протона непосредственно при растворении в электронодонорных растворителях (рис. 2, IIб), такой способностью не обладают. Например, структура полос ЭСП $H_2TBP(Ph)_4$ (IV) остается практически неизменной как в индивидуальных $CHCl_3$ и DMSO, так и в смесях DMSO и Py с DEA (1:1 по объему). Этот экспериментальный

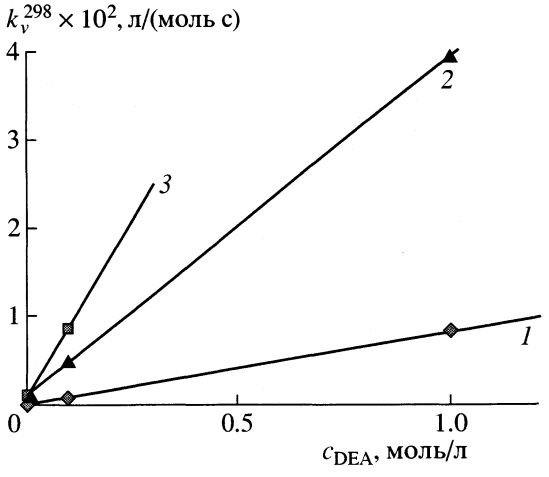


Рис. 1. Зависимости истинной константы скорости реакции (1) k_v^{298} от концентрации DEA (c_{DEA}) для H_2TBP в системе Py–DEA (*1*), $H_2TBP(Ph)_4$ в системе Py–DEA (*2*) и $H_2TBP(Ph)_4$ в системе DMSO–DEA (*3*).

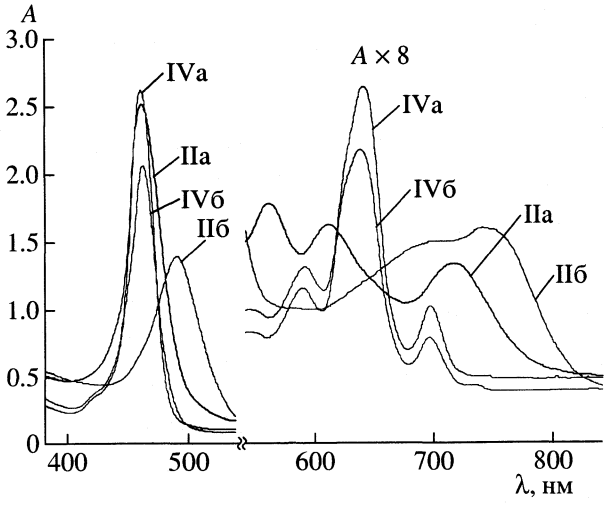


Рис. 2. ЭСП додекафенилпорфина (II) и тетрафенилтетрабензопорфина (IV) в среде $CHCl_3$ (а) и DMSO (б): IIa, IVa и IVб – ЭСП свободных лигандов H_2P; IIб – ЭСП комплекса с переносом протона.

факт указывает на то, что NH-активная форма соединений III–IV возникает в растворах электронодонорных растворителей в очень малых концентрациях, достаточных, однако, для катализа реакции (1).

Об этом же свидетельствуют изменения в положении сигнала NH-протонов в спектре ^{1}H ЯМР соединения IV при смене растворителя со слабопротонодонорного на электронодонорный (табл. 2).

В результате активации NH-связи при поляризации ее молекулой электронодонорного растворителя положительный заряд на атоме водорода NH-группировки возрастает, а экранирование его ядра электронной плотностью понижается, что приводит к смещению сигнала протона в слабое поле. Кроме того, молекула растворителя, сольватируя протон, выводит его из плоскости макроцикла, тем самым понижая воздействие кольцевого тока, создаваемого π-системой.

Оба эти эффекта очень сильны в случае порфиринов, образующих спектрофотометрически фиксируемые КПП в электронодонорных растворителях. Так, химический сдвиг протонов NH-групп додекафенилпорфина (II), характерного представителя неплоских NH-активных порфиринов, составляет в дейтерохлороформе ($\delta_{NH}^{CDCl_3} = -0.9$ м. д.), тогда как в DMSO d_6 он равен $\delta_{NH}^{DMSO\ d_6} = 1.0$ м. д. Соединение (II) в среде $CDCl_3$ находится в виде свободного лиганда (см. рис. 2) и переходит в форму КПП в DMSO d_6. Как обнаружилось, для тетрабензопорфиринов и, в частности, $H_2TBP(Ph)_4$ (IV) тенденция к слабопольному смещению сигнала NH-протонов в электронодонорных растворителях сохраняется, однако гораздо менее выражена ($\delta_{NH}^{CDCl_3} = -1.16$ м. д. и $\delta_{NH}^{DMSO\ d_6} = -1.10$ м. д.). У тетрафенилпорфина (I), напротив, имеет место некоторое смещение сигнала NH-протонов в сильное поле при смене растворителя с $CDCl_3$ на DMSO d_6. Тем самым, подтверждается принадлежность соединения I к порфиринам с классическими свойствами (наличие неполяризуемой растворителем NH-связи и т.д.). Прибавление 0.1 M DEA к раствору соединения I в DMSO d_6 не оказывает влияния на положение сигнала NH-протонов (NH-локализованная структура [2–3, 5]), тогда как у соединения IV этот сигнал в аналогичных условиях не обнаруживается, что может быть связано с его размыванием за счет взаимодействия NH-протонов с молекулами DEA.

Сравнение величин химических сдвигов NH-протонов в среде $CDCl_3$ может служить для грубой оценки степени непланарности макроциклов H_2P, если тип их искажения одинаков. Поскольку додеказамещенные порфирины $H_2P(Ph)_{12}$ (II) и $H_2TBP(Ph)_4$ (IV) искажены седлообразно [1], то можно заключить, что непланарность рассматриваемых макроциклов возрастает в ряду I < IV < II.

Действительно, исследование термохимии процесса растворения порфиринов показало, что в отличие от преимущественно плоских классических H_2P (например, I) додеказамещенные макроциклы II и IV растворяются с экзо-эффектами ($\Delta H_р$) как в слабопротонодонорном $CHCl_3$ и электронодонорном DMF, так и в инертном бензоле (табл. 3). Экзотермичность процесса растворения в среде универсально сольватирующего C_6H_6 нарастает по мере усиления непланарности макроциклов, следующей из данных РСА и динамического ^{1}H ЯМР [1, 14], что, в свою очередь, свидетельствует о снижении прочности кристаллических решеток в ряду соединений I > IV > II. Ослабление кристаллической решетки приводит к большей конформационной подвижности молекулы H_2P и, следовательно, к большей доступности ее внутрициклических реакционных центров (–N= и –NH) для атаки реагентов. Так, наблюдающийся рост основности макроциклов по мере их искажения объясняет усиление специфической сольватации молекул протонодонорным $CHCl_3$ (табл. 3).

Следовало бы ожидать, что одновременное увеличение NH-кислотных свойств H_2P по мере роста непланарности молекул также приведет к увеличению экзотермичности величин энтальпий их относительной сольватации ($\Delta H_{пер}$) электронодонорными растворителями (в частности, DMF). Однако данные, полученные для $H_2P(Ph)_{12}$ (II) и других додеказамещенных порфиринов, вступающих (мгновенно или во времени) в кислотно-основное взаимодействие с DMF с образованием КПП, указывают на снижение величин $\Delta H_{пер}$ из стандартного бензола в этот растворитель [16, 17]. Известно, что седлообразное искажение плоскости молекулы H_2P способствует образованию более прочных внутримолекулярных H-связей на реакционном центре N_4H_2 [18]. Видимо, низкие $\Delta H_{пер}$ в DMF объясняются значительными затратами энергии на разрыв этой H-связи. Структура соединения IV, как производное жесткого ароматического тетрабензопорфина (III), искажена значительно слабее II, поэтому прочных внутримолекулярных H-связей не образует. В то же время энергия, выделяющаяся при взаимодействии NH-групп с молекулами DMF в полной мере проявляется в величине его $\Delta H_{пер}$ в этот электронодонорный растворитель. В результате она оказывается более экзотермична, чем у классических H_2P (I).

Таким образом, NH-кислотные и координационные свойства тетрабензопорфиринов не являются полностью типичными для неклассических порфиринов, однако более характерны именно для этих H_2P [2, 7]. Ингибирование реакции (1) с тетрабензопорфиринами в присутствии протонодонорных добавок (AcOH) и ее катализ в присут-

ствии добавок электронодонорных реагентов (DEA) являются прямым кинетическим доказательством делокализации NH-связей в этих соединениях. Вместе с тем, из данных электронной и ^{1}H ЯМР-спектроскопии, а также изменений энтальпийных характеристик процесса растворения соединения (IV) следует, что степень делокализации NH-связей в тетрабензопорфиринах невелика.

Авторы выражают искреннюю благодарность за предоставление тетрабензопорфиринов доц. кафедры ТТОС ИГХТУ Е.В. Кудрику и ТТОС ИГХТУ Н.Е. Галанину. Авторы также благодарны Министерству образования РФ (код проекта № Е00-5.0-129) и Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-40131) за финансовую поддержку. Д.Б. Березин отдельно благодарен Фонду поддержки отечественной науки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Senge M.O.* // The porphyrin handbook / Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R. San Diego, CA: Acad. Press, 1999. V. 1. P. 239.
2. *Березин Б.Д., Березин Д.Б.* Состояние химии неклассических порфиринов и их комплексов. // Успехи химии порфиринов / Под ред. Голубчикова О.А. С-Пб.: НИИ Химии СПбГУ, 1999. Т. 2. С. 128.
3. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
4. *Ломова Т.Н., Березин Д.Б.* // Проблемы химии растворов. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность / Под ред. Кутепова А.М. М.: Наука, 2001. С. 326.
5. *Петров О.А.* // Координац. химия. 2001. Т. 27. № 7. С. 483.
6. *Березин Б.Д., Голубчиков О.А.* Координационная химия сольватокомплексов солей переходных металлов. М.: Наука, 1992. 240 с.
7. *Березин Д.Б., Толдина О.В.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 12. С. 2075.
8. *Березин Б.Д., Потапова Т.И., Караваева Е.Б.* // Проблемы сольватации и комплексообразования. Иваново: ИХТИ, 1979. Вып. 6. С. 25.
9. *Березин Д.Б., Андрианов В.Г., Семейкин А.С.* // Оптика и спектроскопия. 1996. Т. 80. № 4. С. 618.
10. *Ichimura K., Sakuragi M., Morii H. et al.* // Inorg. Chimica Acta. 1991. V. 182. P. 83.
11. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 362 с.
12. *Березин Д.Б., Жарникова Н.В., Андрианов В.Г.* и др. // Координац. химия. 2002. Т. 28. № 5. С. 348.
13. *Абросимов В.К.., Королев В.В.* // Проблемы химии растворов. Экспериментальные методы в химии растворов: спектроскопия и калориметрия / Под ред. Кутепова А.М. М.: Наука, 1995. С. 239.
14. *Medforth C.J.* // The porphyrin handbook / Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R. San Diego, CA: Acad. Press, 2000. V. 5. P. 1.
15. *Вьюгин А.И., Крестов Г.А.* // Проблемы химии растворов. Растворы неэлектролитов в жидкостях / Под ред. Крестова Г.А. М.: Наука, 1989. С. 137.
16. *Березин М.Б., Павлычева Н.А., Семейкин А.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 2. С. 261.
17. *Березин Д.Б.* // Тез. Докл. II Междунар. конф. "Проблемы химии и химич. технологии: "Химия-99". Иваново, 1999. С. 101.
18. *Somma M.S., Medforth C.J., Nelson N.Y. et al.* // Chem. Comm. 1999. P. 1221.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1433–1437

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИХИНОЛИНАТОВ МЕДИ(II) И ЦИНКА В ВОДЕ И МИЦЕЛЛЯРНЫХ СРЕДАХ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2004 г. Л. М. Раменская, О. В. Краева, Т. В. Владимирова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: LMR@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 30.05.2003 г.

Методом насыщенных растворов при 293 K изучена растворимость диоксихинолинатов меди(II) и цинка в воде и 0.01 M растворе додецилсульфата натрия в зависимости от кислотности среды. С использованием метода математического симулирования процесса растворения с учетом протекания всех реакций кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования рассчитаны наиболее надежные значения произведения растворимости $pL_p = 29.6 \pm 0.5$ ($CuOx_2$) и 23.5 ± 0.4 ($ZnOx_2$). Установлено, что присутствие в растворе анионного поверхностно-активного вещества практически не влияет на растворимость комплекса с цинком, в то время как растворимость комплекса с ионами меди увеличивается в 6–7 раз. Увеличение растворимости осадка в 0.01 M растворе додецилсульфата натрия интерпретировано с точки зрения гидрофобной солюбилизации мицеллами поверхностно-активного вещества.

8-Оксихинолин (HOx) является уникальным реагентом для группового концентрирования металлов в химическом анализе, где количество определяемого компонента невелико. Его действие основано на способности образовывать устойчивые малорастворимые комплексы с большинством металлов периодической системы элементов [1]. Имеются предпосылки использования 8-оксихинолина и при выведении токсичных металлов из различных объектов окружающей среды, в том числе из сточных вод текстильных предприятий [2]. При выборе условий осаждения и оптимизации технологического процесса необходимо иметь надежные параметры растворения комплексов 8-оксихинолина, особенно в присутствии приоритетных загрязнителей текстильных стоков – поверхностно-активных веществ (ПАВ). При концентрации ПАВ выше критической имеет место нежелательный в данном случае процесс растворения осадков, снижающий показатели очистки.

Растворимость некоторых оксихинолинатов изучали в зависимости от кислотности раствора при pH 1–4, а также в присутствии избытка аниона или катиона и сильных электролитов в работе [3]. Произведения растворимости L_p находили по уравнению

$$L_p = K_a^n K_p, \qquad (1)$$

где K_a^n – константа диссоциации HOx, K_p – константа равновесия реакции растворения осадка в кислоте

$$MeOx_n + nH^+ \rightleftharpoons Me^{n+} + nHOx. \qquad (2)$$

Значения pL_p для $CuOx_2$ и $ZnOx_2$ составили 23.4 и 20.42 соответственно.

Данные по растворимости в присутствии ПАВ в литературе отсутствуют. Ранее при потенциометрическом титровании растворов 8-оксихинолина с ионами меди нами отмечено, что в 0.01 M растворе додецилсульфата натрия (NaDS) осадок $CuOx_2$ не выпадает, тогда как в водном растворе при тех же условиях наблюдается образование желто-зеленых хлопьев комплекса [4].

Цель настоящей работы – определение растворимости оксихинолинатов меди (II) и цинка в воде и в мицеллярном растворе анионного ПАВ – додецилсульфата натрия, а также изучение растворимости указанных соединений в зависимости от pH раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксихиноляты меди и цинка получали по методике, предложенной Бергом [5]. Свежеосажденный, промытый осадок помещали в исследуемый раствор, нагревали при постоянном перемешивании до состояния насыщения, раствор охлаждали и выдерживали при 293 K в течение нескольких часов. Исследуемые растворы – дистиллированная вода, мицеллярный (0.01 M) раствор NaDS и растворы с pH 1 (0.1 M HCl), 2.5, 3.0, 3.8 и 4.8. В последних, как и в работе [3], использовали ацетатный буфер. Критическая концентрация мицелообразования (ККМ) NaDS в воде составляет 0.008 M [6], поэтому исследования проводили при концентрации 0.01 M – выше ККМ.

Таблица 1. Растворимость S, мМ оксихинолятов меди и цинка при 293 K и различных значениях pH в водном растворе и 0.01 M NaDS

Ион металла	0.1 M HCl	Ацетатный буфер				H_2O
	pH 1	pH 2.5	pH 3.0	pH 3.8	pH 4.8	pH 6.5
	Насыщенный раствор (водный)					
Медь	–	0.23 ± 0.05	0.082 ± 0.004	0.050 ± 0.007	0.022 ± 0.005	–
	–	$0.19^* \pm 0.06$	$0.089^* \pm 0.005$	$0.032^* \pm 0.006$	$0.039^* \pm 0.006$	–
Цинк	11.0 ± 3.2	2.79 ± 0.58	0.965 ± 0.021	0.336 ± 0.080	0.051 ± 0.010	$(6.7 \pm 1.3) \times 10^{-3}$
	Насыщенный раствор (0.01 M NaDS)					
Медь	–	1.40 ± 0.15	0.56 ± 0.09	0.30 ± 0.05	0.17 ± 0.03	–
	–	$0.82^* \pm 0.02$	$0.26^* \pm 0.05$	$0.10^* \pm 0.02$	$0.043^* \pm 0.01$	–
Цинк	5.18 ± 0.78	3.18 ± 0.46	0.81 ± 0.12	0.51 ± 0.10	0.16 ± 0.03	$(7.1 \pm 1.7) \times 10^{-3}$

* Концентрация (c) определена без предварительного разложения пробы.

Значения pH раствора до и после растворения контролировали с помощью милливольтметра pH-150 со стеклянным измерительным и хлорсеребряным электродом сравнения. Раствор NaDS готовили по точной навеске на дистиллированной воде. Все используемые реактивы были марки "х. ч." или "ч. д. а.".

В насыщенном растворе определяли концентрацию – общую (S) и свободную (c) – не связанных в комплекс ионов металла. Для определения общей концентрации металла S насыщенный раствор подвергали предварительной минерализации. Содержание ионов цинка определяли экстракционно-фотометрическим методом с дитизоном, ионов меди – с диэтилдитиокарбаматом свинца [7].

Значения S и c, полученные как средние из 3–4 независимых определений, приведены в табл. 1. Погрешности даны в виде максимального отклонения от средней величины. Значение S (мМ), как общее содержание ионов металла в насыщенном растворе, соответствует растворимости оксихинолинатов при данных условиях. Как видно, в мицеллярном растворе $c < S$, следовательно, часть ионов меди находится в связанной с ПАВ форме, которая не может быть определена аналитическим методом непосредственно.

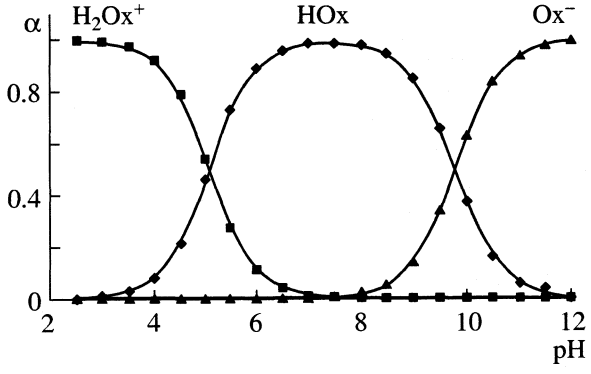


Диаграмма равновесия 8-оксихинолина в водном растворе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С точки зрения классических представлений о переходе твердой фазы в раствор растворение оксихинолинатов двухвалентных металлов можно представить следующим уравнением:

$$MOx_2\ (тв.) \rightleftharpoons M^{2+} + 2Ox^- \qquad (3)$$

Как видно из диаграммы равновесия (рисунок), 8-оксихинолин присутствует в растворе в диссоциированной форме Ox^- только при pH > 10.5 и при pH < 5 находится в основном в протонированной форме H_2Ox^+. Поэтому в условиях эксперимента растворение окисхинолинатов сопровождается реакциями кислотно-основного взаимодействия

$$Ox^- + H^+ \rightleftharpoons HOx, \qquad (4)$$

$$HOx + H^+ \rightleftharpoons H_2Ox^+. \qquad (5)$$

Конкуренцию протону за связывание аниона оксихинолина при этом составляет катион металла

$$Ox^- + M^{2+} \rightleftharpoons MOx^+, \qquad (6)$$

$$MOx^+ + Ox^- \rightleftharpoons MOx_2. \qquad (7)$$

В результате насыщенный раствор будет содержать исходные и конечные вещества реакций (4)–(7), и процесс растворения можно представить уравнением

$$MOx_2(тв.) + nH^+ \rightleftharpoons M^{2+} + MOx_2(р\text{-}р) + \\ + MOx^+ + H_2Ox^+ + HOx + Ox^-. \qquad (8)$$

Концентрации продуктов растворения будут определяться константами указанных процессов и

Таблица 2. Равновесные концентрации ионов (мМ) в насыщенных при 293 K оксихинолятами меди и цинка водных буферных растворах

Эксперимент		$[H^+]$	$[M^{2+}]$	$[Ox^-]\times10^9$	$[HOx]\times10^3$	$[H_2Ox^+]$	$[MOx^+]\times10^3$	$[MOx_2]$
pH	S, мМ							
Оксихинолят меди								
2.51	0.246	3.090	0.177	7.53	1.37	4.04×10^{-1}	5.08	1.75×10^{-2}
3.07	0.818×10^{-2}	0.851	0.069	3.75	19.9	1.60×10^{-2}	0.110	1.98×10^{-2}
3.85	5.69×10^{-2}	0.141	2.79×10^{-3}	1.75	93.8	1.29×10^{-2}	8.29	4.58×10^{-2}
4.76	2.23×10^{-2}	0.017	7.66×10^{-5}	7.19	32.1	7.67×10^{-4}	0.975	2.12×10^{-2}
Оксихинолят цинка								
2.62(HCl)	10.9	2.398	10.89	8.06	90.5	21.7	8.99	7.77×10^{-6}
3.14	2.208	0.724	2.203	14.7	62.9	4.348	5.15	2.69×10^{-6}
3.61	0.897	0.246	0.890	48.3	69.9	1.716	6.82	1.17×10^{-5}
3.80	0.306	0.158	0.303	65.4	26.6	0.582	2.39	8.00×10^{-5}
4.80	5.11×10^{-2}	1.7×10^{-2}	4.64×10^{-2}	635	28.4	6.80×10^{-2}	3.54	1.16×10^{-3}
5.64(H_2O)	5.39×10^{-3}	2.3×10^{-4}	4.90×10^{-3}	620	8.36	1.92×10^{-3}	0.481	1.06×10^{-5}

Таблица 3. Произведения растворимости pL_p оксихинолятов меди и цинка при различных значениях pH водного раствора и 293 K

Ион M^{2+}	0.1 M HCl	Ацетатный буфер, pH				H_2O
		2.5	3.0	3.8	4.8	
Cu^{2+}	–	30.05 ± 0.24	30.01 ± 0.10	29.15 ± 0.20	29.41 ± 0.15	–
		29.71* ± 0.48	28.92* ± 0.30	26.17* ± 0.40	23.42* ± 0.20	
		24.87** ± 0.40	25.20** ± 0.35	23.55** ± 0.54	22.66** ± 0.20	
Zn^{2+}	23.85 ± 0.30	24.08 ± 0.58	23.61 ± 0.35	23.81 ± 0.50	22.73 ± 0.10	22.87 ± 0.60
	23.60* ± 0.35	24.06* ± 0.35	23.57* ± 0.25	23.76* ± 0.51	22.33* ± 0.20	21.36* ± 1.18
	18.56** ± 0.50	20.39** ± 0.59	22.01** ± 0.30	21.08** ± 0.54	21.50** ± 0.15	22.95** ± 0.57

* и ** – значения рассчитаны по уравнению (10) и (1) соответственно.

значением pH раствора. В кислой среде при pH < 3 концентрации MOx_2(р-р), MOx^+, HOx и Ox^- в растворе пренебрежительно малы (табл. 2), и уравнение (8) принимает вид

$$MOx_2\ (тв.) + 4H^+ \rightleftharpoons M^{2+} + 2H_2Ox^+. \qquad (9)$$

Произведение растворимости MOx_2 по аналогии с (1) [3] можно определить из уравнения

$$L_p = K^1_{1,2}K_p, \qquad (10)$$

где $K_{1,2}$ – суммарная константа диссоциации 8-оксихинолина, K_p – константа равновесия процесса (9) может быть рассчитана из экспериментальных данных по уравнению

$$K_p = [Me^{2+}][H_2Ox^+]^2/[H^+]^4. \qquad (11)$$

Равновесные концентрации катионов $[M^{2+}]$ и $[H_2Ox^+]$ равны соответственно S, $2S$, концентрация $[H^+]$ определяется из pH исследуемого раствора.

Значения pL_p, рассчитанные из экспериментальных данных (табл. 1) по уравнениям (10) и (1), приведены в табл. 3. Видно, что полученные величины отличаются, особенно в кислой области, более чем на 3–4 порядка и зависят от pH раствора.

При анализе приведенных результатов необходимо отметить следующее. Во-первых, в уравнении (1) автор [3] учитывает диссоциацию HOx только по второй ступени (K_2), хотя в исследуемой области pH 1–5 8-оксихинолин находится преимущественно в протонированной форме H_2Ox^+ (рисунок). Во-вторых, с ростом pH насыщенного раствора увеличивается доля ионов металла, связанного в растворимые комплексы, а равновесие (5) смещается влево. Особенно это характерно для более устойчивого оксихинолината меди (табл. 2). Так, при изменении pH от 2.5 до 4.8 доля $CuOx_2$ увеличивается от единиц до 95%, а $ZnOx_2$ – от сотых до 2%, при этом концентрация H_2Ox^+ в растворе уменьшается соответственно

в 500 и 300 раз. В результате уже при pH > 3 оба уравнения (2) и (9) не адекватны процессу растворения, а значения pL_p, рассчитанные на их основе, изменяются (табл. 3). В этом случае необходимо воспользоваться расширенным уравнением растворения (8).

Если известны равновесные концентрации металла и лиганда, то, согласно определению, произведение растворимости MOx_2 можно найти непосредственно по уравнению

$$L_p = [M^{2+}][Ox^-]. \quad (12)$$

Для нахождения равновесных концентраций ионов была использована программа PHMETR в сочетании с компьютерным моделированием процесса растворения [8]. Математическая модель включала уравнения (4)–(7) и реакцию автопротолиза воды. В качестве аналитических концентраций базисных частиц M^{2+}, Ox^- и H^+ задавали значения S, $2S$, концентрацию водородных ионов находили по измеренным значениям pH насыщенного раствора. Константы указанных процессов взяты из [9, 10] и пересчитаны с учетом ионной силы буферного раствора [11]. Расчет равновесий проводили методом последовательных приближений до совпадения измеренных и рассчитанных значений $[H^+]$. В табл. 2 в качестве примера приведены результаты расчета равновесных концентраций продуктов растворения $CuOx_2$ и $ZnOx_2$ (8) при различных значениях pH водных растворов.

Значения pL_p оксихинолинатов меди и цинка, рассчитанные по уравнению (12), приведены в табл. 3. При pH < 3 они хорошо согласуются с величинами pL_p^* и pL_p^{**} и сохраняют удовлетворительное постоянство в широкой области pH раствора. Средние значения с учетом коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности 95% [12] составляют 29.6 ± 0.5 и 23.5 ± 0.4 для $CuOx_2$ и $ZnOx_2$ соответственно.

Полученные в настоящей работе произведения растворимости более надежны, так как рассчитаны с учетом всех наиболее вероятных процессов, протекающих при растворении оксихинолинатов.

Из табл. 1 следует, что в воде растворимость $ZnOx_2$ больше, чем $CuOx_2$, но в присутствии 0.01 M додецилсульфата натрия увеличение растворимости наблюдается только у $CuOx_2$, а растворимость $ZnOx_2$ практически не изменяется.

Известно, что увеличение растворимости в присутствии ПАВ обусловлено солюбилизацией – переходом вещества в мицеллярную псевдофазу ПАВ [13]. При растворении оксихинолинатов в растворе анионного додецилсульфата натрия отрицательно заряженные сульфогруппы на поверхности мицелл $\{DS^-\}$ связывают присутствующие в растворе (8) катионы металлов [14], оксихинолина и его монокомплексов [4]:

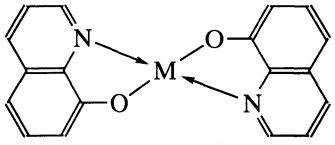
$$M^{2+} + 2\{DS^-\} \rightleftharpoons \{M(DS)_2\}, \quad (13)$$

$$H_2Ox^+ + \{DS^-\} \rightleftharpoons \{H_2Ox(DS)\}, \quad (14)$$

$$MOx^+ + \{DS^-\} \rightleftharpoons \{MOx(DS)\}. \quad (15)$$

Фигурными скобками принято обозначать нахождение вещества в агрегированной форме. Протекание двух последних процессов обусловлено как электростатическим притяжением разноименно заряженных частиц, так и гидрофобным взаимодействием углеводородного ядра мицеллы и нафталиного кольца оксихинолина или монокомплекса.

Гидрофобное взаимодействие играет важную роль при солюбилизации [13]. В некоторых случаях оно обеспечивает связывание с мицеллами нейтральных – молекулярных форм лиганда [15]. Комплекс состава MOx_2 в своей структуре содержит два нафталиновых кольца:



Это создает благоприятные условия для его мицеллярного связывания:

$$MOx_2(p\text{-}p) + \{DS^-\} \rightleftharpoons \{MOx_2(DS)\}. \quad (16)$$

Реакции (13)–(16) приводят к сдвигу вправо равновесия (3) и увеличению растворимости осадка.

Из табл. 2 следует, что концентрация $[Zn^{2+}]$ в насыщенном водном растворе более чем на два порядка превышает концентрацию $[Cu^{2+}]$. При этом связывание катионов цинка (13) не приводит к заметному росту растворимости $ZnOx_2$ в присутствии NaDS (табл. 1). В то же время равновесные концентрации комплексов у меди больше, чем у цинка (табл. 2). Так, при pH 4.80 количество $[CuOx_2(p\text{-}p)]$ в 18, а при pH 3.80 в 600 раз превышает $[ZnOx_2(p\text{-}p)]$. Причем концентрация *бис*-комплекса меди, особенно в кислой среде, больше, чем концентрация монокомплекса. Следовательно, увеличение растворимости оксихинолината меди в растворе додецилсульфата натрия происходит в основном за счет солюбилизации (16) более устойчивого ($\lg K_7$ = 12.7) комплекса $CuOx_2(p\text{-}p)$. Константа образования оксихинолината цинка невелика ($\lg K_7$ = 7.6), и равновесие (16) сдвинуто влево. Поэтому солюбилизация $ZnOx_2(p\text{-}p)$ не вносит заметного вклада в достаточно высокую по сравнению с $CuOx_2$ растворимость $ZnOx_2$. Такие же закономерности обнаружены и для оксихинолинатов кадмия. Можно предположить, что присутствие мицеллярного (0.01 M) анионного ПАВ не оказывает существенного влияния на осаждение 8-оксихинолином ионов, стоящих в ряду Ирвинга–Вильямса ниже цинка.

Таким образом, в настоящей работе методом прямого определения растворимости показано, что электронейтральный комплекс 8-оксихинолина солюбилизируется анионным ПАВ. Традиционными pH-метрическими или спектрофотометрическими методами идентифицировать связывание с мицеллами таких частиц сложно, так как процесс протекает без участия протона, а растворимость и спектральная активность исследуемого комплекса невелики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградов А.В. , Елинсон С.В.* Оксихинолин. М.: Наука, 1979. С. 328.
2. *Раменская Л.М., Гришина Е.П, Алексеева А.Н.* // Текстильная химия. 1997. № 2. С. 85.
3. *Тиновская Е.С.* // Журн. анал. химии. 1950. Т. 5. № 6. С. 345.
4. *Раменская Л.М., Алексеева А.Н., Гришина Е.П.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1802.
5. *Берг Р.* Применение *о*-оксихинолина в аналитической химии. М.: Хим. литература, 1937. С. 107.
6. *Абрамзон А.А., Богачев В.В., Гаевой Г.М.* Поверхностно-активные вещества: Справочник, Л.: Химия, 1979. С. 376.
7. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. С. 446.
8. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
9. *Irving H., Ewart J.A.D., Wilson J.T.* // J. Chem. Soc. 1949. P. 2672.
10. *Smith R.M., Martell A.E.* Critical Stability Constants. V. 2. L.: Plenum. Press, 1976.
11. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 320.
12. *Алексеевский В.Б.* Физико-химические методы анализа. Л.: Химия, 1988. С. 370.
13. *Саввин С.В., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. С. 252.
14. *Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А., Улахович Н.А., Ибрагимова З.З.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 12. С. 1946.
15. *Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А., Ибрагимова З.З.* // Коллоидн. журн. 1998. Т. 60. № 4. С. 437.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1438–1442

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.12.01

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ВОДНЫЙ РАСТВОР ФЕНОЛА–СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ДИОКСИД УГЛЕРОДА

© 2004 г. А. Н. Сабирзянов, Ф. М. Гумеров, Р. Н. Максудов, Ф. Р. Габитов

Казанский государственный технологический университет

E-mail: sabirz@kstu.ru

Поступила в редакцию 04.07.2003 г.

Проведено описание бинарной растворимости фенола и воды в диоксиде углерода в широком интервале давлений вблизи критической температуры CO_2. Получены параметры бинарного межмолекулярного взаимодействия в приближении Соаве. Выявлена принципиальная возможность извлечения фенола из его водного раствора сверхкритическим диоксидом углерода. Получены экспериментальные данные по коэффициенту распределения фенола в системе вода–фенол–CO_2 в широкой окрестности критической точки CO_2. Проведено описание опытных результатов методом расчета точки начала испарения во всем исследованном интервале давлений и температур с использованием уравнения состояния Соаве. Получены параметры парного взаимодействия в тройной системе, количественно отличающиеся от соответствующих параметров межмолекулярного взаимодействия для бинарных систем.

Все более широкое применение в качестве растворителей в процессах фракционирования и очистки находят вещества в околокритическом состоянии. Создание теоретических основ процесса сверхкритической флюидной экстракции начинается с изучения статики процесса, а именно фазовых равновесий в системах жидкий раствор–сверхкритический флюид.

Одним из наиболее востребованных промышленностью экстрагентов является сверхкритический диоксид углерода. Проведение процесса экстракции вблизи критической температуры CO_2 (304.2 K) позволяет избежать термическое разложение обрабатываемого сырья. Важным с технологической точки зрения является то, что CO_2 не токсичен, не взрывоопасен, широко доступен и дешев.

Промышленные стоки многих химических производств содержат водные растворы фенола, безвозвратные потери которого в технологическом цикле наносят существенный ущерб окружающей среде. Таким образом, выбор объекта исследования в настоящей работе обусловлен его практической значимостью.

Диапазон давлений и температур, в котором проведены исследования бинарной растворимости и коэффициента распределения в настоящей работе, обусловлен необходимостью проектирования экстракционного цикла, включающего в себя процессы экстракции, сепарации и регенерации растворителя.

Данные по бинарной растворимости компонентов исходного раствора в сверхкритическом экстрагенте необходимы для выявления принципиальной возможности разделения этих компонентов методом сверхкритической экстракции. Также эти данные могут быть использованы непосредственно при проектировании процессов сепарации и регенерации экстрагента.

Для проектирования процесса экстракции требуются надежные данные по коэффициенту распределения целевого компонента в системе исходный раствор–экстрагент.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В [1] предложена и апробирована модель, которая позволяет описать растворимость низколетучих и несжимаемых веществ в сверхкритических флюидах

$$\ln y = \ln(p_v/p) - \ln\phi_2 + pV_т/RT, \qquad (1)$$

где y – растворимость вещества в мол. долях, p_v – давление насыщения растворяемого вещества при данной температуре T системы, p – давление в системе, ϕ_2 – коэффициент летучести растворяемого вещества во флюиде, $V_т$ – приведенный мольный объем чистого растворяемого вещества, R – универсальная газовая постоянная.

Давление насыщения воды определялось из таблиц [2]. Для расчета давления насыщенных паров фенола использовано уравнение из [1]

$$\lg p_v[\text{бар}] = -0.2185c/T + d, \quad (2)$$

где индивидуальные параметры для фенола соответственно равны $c = 11\,891.5$, $d = 5.63$.

Расчет коэффициента фазового распределения проведен на основе модели испарения при постоянных значениях температуры и давления. Описание процесса испарения основано на уравнении материального баланса и условии термодинамического равновесия системы по любому компоненту [3]

$$Fz_i = Lx_i + Vy_i, \quad (3)$$

$$y_i = K_i x_i, \quad (4)$$

где F, L и V – количество молей во всей системе, жидкой и паровой фазах, соответственно; z_i, x_i и y_i – мольные доли i-го компонента во всей системе, жидкой и паровой фазах соответственно; K_i – коэффициент распределения i-го компонента между жидкой и паровой фазами.

Объединяя уравнения (3) и (4) и вводя коэффициент испарения $\beta = V/F$, получим уравнение, которое определяет условия испарения

$$f(\beta) = -1 + \sum_i K_i x_i = -1 + \sum_i \frac{z_i}{1 + \beta(K_i - 1)} = 0. \quad (5)$$

В [4] предложена другая целевая функция, которая часто имеет лучшую сходимость при итерациях

$$f(\beta) = \sum_i y_i - \sum_i x_i = -1 + \sum_i \frac{(K_i - 1)z_i}{1 + \beta(K_i - 1)} = 0. \quad (6)$$

Для вычисления коэффициента испарения с заданной точностью можно использовать стандартный итерационный алгоритм Ньютона–Рафсона [4]

$$\beta_i = \beta_{i-1} + \sum_i \frac{(K_i - 1)z_i}{1 + \beta(K_i - 1)} \Big/ \sum_i \left[\frac{K_i - 1}{1 + \beta(K_i - 1)}\right]^2 z_i. \quad (7)$$

Зная коэффициент испарения, можно определить состав равновесных фаз

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \beta(K_i - 1)}, \quad (8)$$

$$y_i = K_i x_i. \quad (9)$$

Коэффициент фазового распределения K_i может быть выражен через отношение парциальных коэффициентов летучести $\phi_{i(ж)}$ и $\phi_{i(г)}$ компонента в равновесных фазах

$$K_i = y_i/x_i = \phi_i(\text{ж})/\phi_i(\text{г}). \quad (10)$$

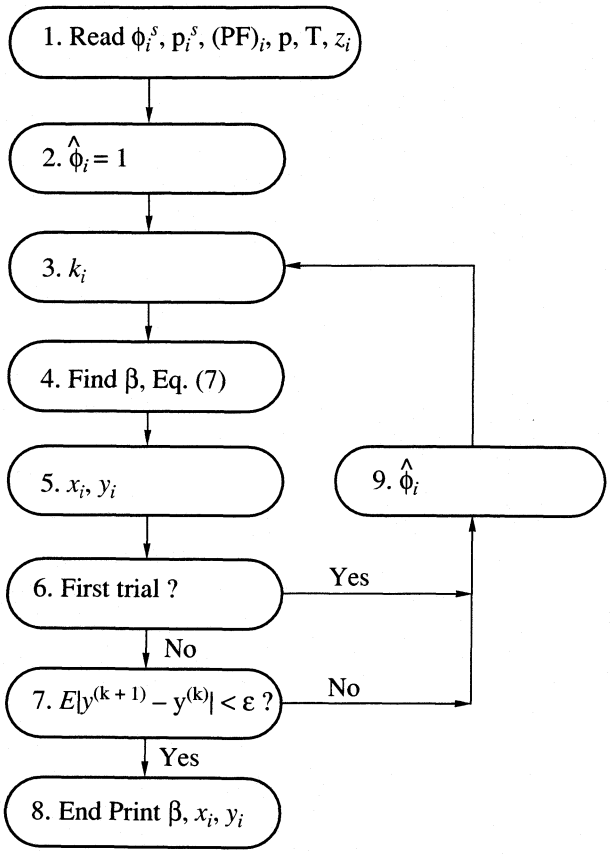


Рис. 1. Блок-схема алгоритма расчета процесса испарения при фиксированных значениях температуры и давления.

Блок – схема алгоритма расчета точки начала испарения при фиксированных значениях температуры и давления приведена на рис. 1.

Парциальный коэффициент летучести для фенола и воды в водной фазе и фазе сверхкритического флюида может быть вычислен с помощью одного из кубических многопараметрических уравнений состояния. В настоящей работе использовано двухпараметрическое уравнение состояния Соаве [5], широко применяемое для расчета фазовых равновесий в системах жидкость–сверхкритический флюид

$$P = RT/(v - b) - a/v(v + b), \quad (11)$$

где v – удельный объем; a и b – параметры уравнения Соаве для смеси, определяемые следующим образом:

$$a = \sum_j \sum_i y_i y_j a_{ij}, \quad (12)$$

Таблица 1. Индивидуальные параметры веществ

Вещество	$T_{кр}$, K [8]	$p_{кр}$, МПа [8]	ω [8]	$V_m \times 10^3$, м^3/кмоль [9]
CO_2	304.2	7.382	0.225	–
Вода	647	22.03	0.344	18.092
Фенол	694.2	6.05	0.44	88.98

Таблица 2. Параметры бинарного межмолекулярного взаимодействия

Система	T, K	k_{ij}
Вода–CO_2	308	0.147
Фенол–CO_2	309	0.141

$$b = \sum_j \sum_i y_i y_j b_{ij}, \qquad (13)$$

где y_i и y_j – мольные доли i-го и j-го компонентов смеси в любой из равновесных фаз. Параметры уравнения Соаве для чистых компонентов являются комбинациями критических давлений и температур

$$a_{ii} = \alpha_i(T) 0.42748 R^2 T_{кpi}^2 / p_{кpi}, \qquad (14)$$

$$b_{ii} = 0.086664 R T_{кpi} / p_{кpi}, \qquad (15)$$

$$\alpha_i(T) = [1 + m_i(1 - (T/T_{кpi})^{1/2})]^2, \qquad (16)$$

$$m_i = 0.480 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2, \qquad (17)$$

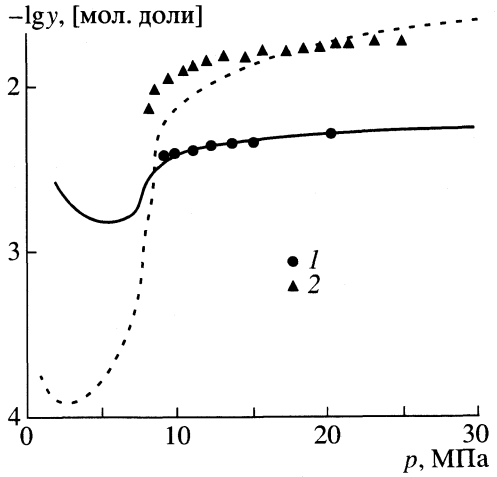


Рис. 2. Описание растворимости фенола и воды в сверхкритическом CO_2 в приближении Соаве. *1* – вода, *2* – фенол, линии – расчет по уравнению (1).

где $p_{кpi}$, $T_{кpi}$ и ω_i – критическое давление, температура и фактор ацентричности i-го компонента. Таким образом, значение a может быть вычислено методом термодинамического подобия, поскольку фактор ацентричности ω является параметром подобия. Перекрестный параметр, который учитывает особенности парного взаимодействия разнородных молекул, рассчитывается согласно правилам комбинирования Ван-дер-Ваальса с введением эмпирической поправки

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_{ii} a_{jj})^{1/2}, \qquad (18)$$

$$b_{ij} = (b_{ii} + b_{jj})/2. \qquad (19)$$

Замена переменных $A = ap/R^2T^2$, $B = bp/RT$, $Z = pv/RT$ приводит исходное уравнение Соаве (11) к кубическому виду относительно Z

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0. \qquad (20)$$

Теперь запишем окончательное выражение для вычисления коэффициента летучести компонентов [3]

$$\ln\phi_i = (Z - B)B_i/B - \ln(Z - B) + \ln(1 + B/Z)\left[B_i/B - 2\sum_i y_i a_{ij}/a\right]A/B, \qquad (21)$$

где j – номер другого вещества, взаимодействие с молекулами которого учитывается при расчете коэффициента летучести i-го компонента. Необходимые для расчета индивидуальные параметры воды, фенола диоксида углерода приведены в табл. 1.

Подгоночные эмпирические параметры бинарного межмолекулярного взаимодействия k_{ij} определяются при фиксированной температуре путем минимизации функции ошибок:

$$F = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{(y^{расч} - y^{эксп})_i^2}{N} \right)^{1/2}, \qquad (22)$$

где N – количество экспериментальных точек на изотерме.

В настоящей работе принято $\eta_{ij} = 0$ для всех взаимодействующих пар молекул системы вода–фенол–сверхкритический CO_2. Эмпирические параметры k_{ij} парных взаимодействий молекул в системах CO_2–вода, CO_2–фенол и вода–фенол получены путем минимизации отклонений экспериментальных значений коэффициента фазового распределения фенола от рассчитанных на изотерме

$$F = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{(K_i^э - K_i^р)^2}{N} \right)^{1/2}. \qquad (23)$$

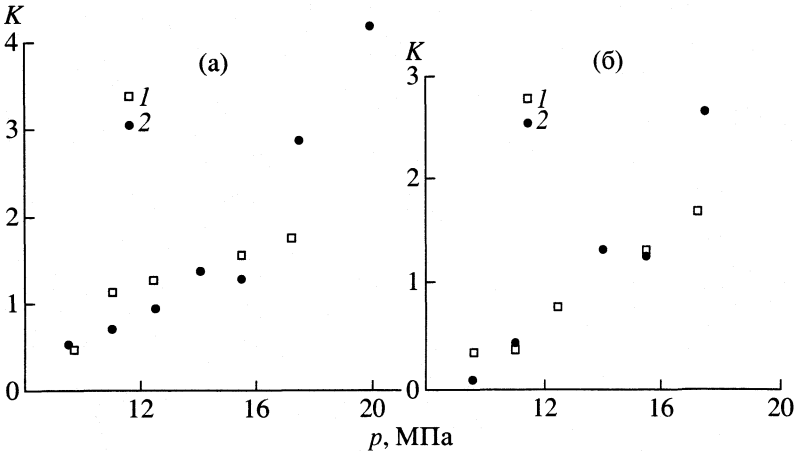


Рис. 3. Зависимости коэффициента фазового распределения фенола в системе вода–фенол–сверхкритический CO_2 от давления при 313 (а) и 323 (б) К: *1* – экспериментальные данные [11], *2* – результат настоящей работы.

Поиск минимума отклонений экспериментальных значений от рассчитанных (уравнения (22) и (23)) проводился в настоящей работе методом координатного спуска с полиномиальной интерполяцией.

Бинарные параметры межмолекулярного взаимодействия получены в настоящей работе в результате анализа литературных данных по растворимости воды [6] и фенола [7] в сверхкритическом диоксиде углерода (табл. 2). Были использованы данные, полученные вблизи критической температуры CO_2 в интервале давлений от 8 до 25 МПа. Из рис. 2 видно, что в области максимальных значений растворимости имеется возможность разделения фенола и воды с использованием сверхкритического диоксида углерода. Вместе с тем это описание позволило надежно экстраполировать изотермы растворимости в область низких давлений и минимальных значений растворимости и сделать вывод об эффективности процесса сепарации воды и фенола, а также регенерации CO_2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе экспериментально исследован коэффициент распределения фенола между его водным раствором и сверхкритическим CO_2. Опыты проведены на циркуляционной экспериментальной установке. Подробное описание установки и методики проведения опыта приведено в более ранней работе [10].

На рис. 3 представлено сравнение опытных данных, полученных в настоящей работе и [11]. На рис. 4 показан результат описания коэффициента распределения фенола в системе вода–фенол–сверхкритический CO_2 на изотермах 313 и 323 К в интервале давлений от 9.5 до 20 МПа. В табл. 3 приведены эмпирические параметры парного межмолекулярного взаимодействия компонентов тройной системы.

Очевидно, что параметры взаимодействия, представленные в табл. 3, существенно отличаются от соответствующих бинарных параметров из табл. 2, так как учитывают присутствие третьего компонента, т.е. количественно выражают ориентационные силы взаимодействия, определяющие селективность экстракции. Параметры из табл. 2 характеризуют дисперсионные силы межмолекулярного взаимодействия. Количественный учет дисперсионных сил межмолекулярного взаимодействия важен для проектирования процессов сепарации и регенерации экстрагента.

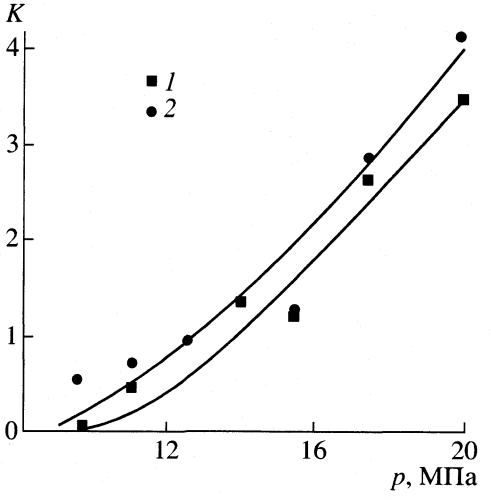


Рис. 4. Зависимости коэффициента фазового распределения фенола в системе вода–фенол–сверхкритический CO_2 от давления при 313 (*1*), 323 (*2*) К. Линии – результаты расчета, точки – опытные данные.

Таблица 3. Параметры парного взаимодействия разнородных молекул компонентов системы сверхкритический CO_2 (1)–вода (2)–фенол (3) при различной температуре

k_{ij}	313 K	323 K
k_{12}	0.512	0.693
k_{13}	−0.838	−2.382
k_{23}	−0.269	−0.622

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку настоящей работы (код проекта № 03-03-32361).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bartle K.D., Clifford A.A., Shilstone G.F.* // J. Supercritical Fluids. 1992. № 5. P. 220.
2. *Ривкин С.Л., Александров А.А.* Теплофизические свойства воды и водяного пара. М.: Энергия, 1980. 424 с.
3. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. Ч. 2. М.: Мир, 1989.
4. *Rachford H.H., Rice J.D.* // Petrol. Technol. October 1952, Sect. 1. P. 19, Sect. 2. P. 3.
5. *Soave G.S.* // Chem. Eng. Sci. 1972. V. 27. P. 1197.
6. *King M.B., Mubarak A., Kim J.D., Bott T.R.* // J. of Supercritical Fluids. 1992. № 5. P. 296.
7. *Van Leer R.A., Paulaitis M.E.* // J. Chem. Eng. Data. 1980. V. 25. P. 257.
8. *Рид Р., Прауснищ Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Справочник / Под ред. Б.И. Соколова Л.: Химия, 1982. 592 с.
9. CRS Handbook of Chemistry and Physics. London. 1993–1994.
10. *Сабирзянов А.Н., Ахунов А.Р., Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М.* // Теорет. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 3. С. 265.
11. *Ghonasgi D., Gupta S., Dooley KM., Knopf F.C.* // J. Supercrit. Fluids. 1991. V. 4. № 1. P. 53.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1443–1447

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.128.12:542.943.7:546.181.1

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ АЛКОКСИЛИРОВАНИЕ ФОСФИДА ЦИНКА В БУТАНОЛЬНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА(III)

© 2004 г. Ж. У. Ибраимова, Г. С. Полимбетова, М. М. Алешкова, А. К. Борангазиева

Министерство образования и науки Республики Казахстан,

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы

E-mail: orgcat@nursat.kz

Поступила в редакцию 04.08.2003 г.

Установлено, что фосфид цинка при 60–90°C в бутанольном растворе $FeCl_3$ окисляется кислородом до дибутилфосфита $(BuO)_2HPO$. Методами волюмометрии, редокс-потенциометрии, ИК-, УФ-, ЯМР ^{31}P-спектроскопии, газовой хроматографии изучены кинетика и механизм реакции окислительного алкоксилирования Zn_3P_2 в присутствии $FeCl_3$. Показано, что процесс протекает по раздельному редокс-механизму и состоит из двух ключевых стадий: окисления фосфида цинка Fe(III) до $(BuO)_2HPO$ и реокисления Fe(II) кислородом. Предложен координационный механизм окисления Zn_3P_2 алкоксикомплексами Fe(III).

Нами было показано, что в спиртовых растворах $CuCl_2$ под действием кислорода при 30–60°C с высокой скоростью и селективностью протекает реакция окислительного алкоксилирования Zn_3P_2 с образованием в первичных спиртах триалкилфосфатов [1]. В настоящей работе представлены результаты исследования реакции окисления фосфида цинка кислородом в бутанольном растворе $FeCl_3$. Выбор Fe(III) обусловлен высоким редокс-потенциалом (0.77 В), достаточной комплексообразующей способностью, хорошей растворимостью в органических средах. Являясь обратимыми катализаторами, комплексы железа часто используются при окислении органических и неорганических субстратов молекулярным кислородом [2–5].

Обнаружено, что в бутанольном растворе $FeCl_3$ при температуре 60–90°C протекает реакция окислительного алкоксилирования Zn_3P_2

$$Zn_3P_2 + 3O_2 + 6BuOH + 8HCl \longrightarrow 2(BuO)_2HPO + 2BuCl + 3ZnCl_2 + 6H_2O. \quad (1)$$

По данным хроматографического анализа, ИК-, ЯМР ^{31}P-спектроскопии установлено, что основным продуктом реакции окисления Zn_3P_2 кислородом в бутанольном растворе $FeCl_3$ является дибутилфосфит $(BuO)_2HPO$, выход которого в оптимальных условиях составляет 70–90% (табл. 1). ЯМР ^{31}P-спектры опытных растворов содержат характерный для диалкилфосфита химический сдвиг ядра ^{31}P относительно 85% H_3PO_4 в области 6–8 м. д. В ИК-спектрах полученного дибутилфосфита наблюдается полоса поглощения при 2430 $см^{-1}$, соответствующая валентному колебанию P–H, и полоса значительно меньшей интенсивности при 1260 $см^{-1}$, отвечающая колебанию фосфорильной группы P=O. В спектрах имеются также полосы поглощения деформационных колебаний метиленовых CH_2-групп в области 1370–1470 $см^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика реакции окислительного алкоксилирования фосфида цинка в бутанольном растворе $FeCl_3$ исследована волюмометрическим методом по поглощению кислорода на термостатированной установке в реакторе типа "каталитическая утка" с потенциометрическим устройством и газометрическими бюретками. Методика эксперимента подробно описана в [1]. В атмосфере O_2 внесение навески Zn_3P_2 в бутанольный раствор Fe(III) темно-желтого цвета сопровождается смещением редокс-потенциала системы в катодную сторону на 0.06–0.12 В, осветлением раствора и одновременным поглощением кислорода. По мере поглощения O_2 потенциал достигает своего первоначального значения, цвет раствора возвращается к исходному. На рис. 1 представлены типичные конверсионные (W–Q) и потенциометрические (φ–Q) кривые поглощения кислорода раствором $FeCl_3$–Zn_3P_2–BuOH. Скорость реакции (W, моль/(л мин)), незначительная в начале опыта, быстро увеличивается и достигает точки максимума, затем постепенно падает до нуля. Положение экстремумов на конверсионных и потенциометрических кривых совпадают. Количество поглощенного кислорода (Q, моль/л) соответствует стехиометрии реакции (1).

С целью установления кинетики и механизма реакции (1) изучено влияние концентрации реа-

Таблица 1. Окислительное алкоксилирование Zn_3P_2 в бутанольном растворе $FeCl_3$

Состав раствора, М			$t°$, С	O_2, об. %	$W_{max} \times 10^3$, М/мин	$Q \times 10^1$, М	Выход, %	
$FeCl_3$	$Zn_3P_2 \times 10^2$	BuOH					η_1	η_2
0.5	1.9	10.9	80	100	2.0	0.7	60.0	6.0
	3.9				4.2	1.4	74.0	9.0
	7.8				5.5	2.4	75.0	6.0
0.25	3.9	10.9	80	100	1.0	1.2	61.0	7.0
0.4					2.6	1.2	63.0	8.0
1.0					7.0	1.5	78.0	9.0
0.5	3.9	10.9	80	0	1.5	0	66.0	2.0
				20	1.6	1.2	74.0	9.0
				50	2.3	1.2	76.0	9.0
0.5	3.9	10.9	70	100	2.0	1.3	53.0	4.0
			90		13.0	1.4	82.0	8.0
0.5	3.9	(5.5)	80	100	2.2	1.3	22.0	3.0
		7.6			3.5	1.3	46.0	5.0
		HCl/BuOH						
0.5	3.9	0.25	70	100	3.2	1.4	56.0	6.0
		0.5			4.2	1.5	71.0	11.0
		0.9			11.3	1.6	90.0	9.0
		1.2			6.4	1.6	83.0	17.0
		1.5			4.2	1.6	58.0	5.0

Обозначения: η_1 и η_2 – выход $(BuO)_2HPO$ и $(BuO)_3PO$ соответственно, в случае величины, приведенной в скобках, в качестве растворителя применяли диоксан.

гентов, катализатора и температуры на скорость и селективность процесса. Основные кинетические закономерности аналогичны реакции окислительного алкоксилирования в присутствии $CuCl_2$. С повышением концентрации фосфида от $1.9 \times \times 10^{-2}$ до 7.8×10^{-2} моль/л возрастают скорость процесса, количество поглощенного кислорода и выход дибутилфосфита (рис. 1, табл. 1). Порядок реакции по фосфиду близок к первому. Образование алкоксифосфидных комплексов Fe(III) подтверждено спектрофотометрическими исследованиями опытных растворов. УФ-спектр раствора $FeCl_3$–BuOH содержит полосу поглощения с максимумом 370 нм, соответствующую молекулярной форме $FeCl_3$ [6–8]. При добавлении Zn_3P_2 в систему и повышении его концентрации наблюдается смещение максимума длины волны в коротковолновую область до 280 нм и нарастание интенсивности пропускания (рис. 2). Такое изменение указывает на формирование комплекса Fe(III) с фосфидом в спирте и объясняет близкий к первому порядок реакции по концентрации Zn_3P_2. Константа комплексообразования, рассчитанная из спектрофотометрических данных, составляет величину 11.0 л/моль, из кинетических – 8.3 л/моль.

Увеличение концентрации $FeCl_3$, BuOH, парциального давления кислорода, температуры повышает начальный потенциал системы, скорость реакции и выход целевого продукта. Количество поглощенного кислорода соответствует стехиометрии реакции (табл. 1). Порядки реакции по концентрациям Fe(III), BuOH и O_2 близки к единице. Кинетические закономерности указывают на участие в реакции окислительного алкоксилирования моноядерных алкоксифосфидных комплексов Fe(III). Интегральная интенсивность сигнала ЭПР спиртовых растворов $FeCl_3$ по сравнению с водными растворами снижается незначительно, что указывает на малую долю биядерных комплексов.

Сложным образом на кинетику реакции сказывается добавка HCl. На рис. 3 представлены кинетические (W–τ) и потенциометрические (φ–τ) кривые при разных c_{HCl}. Увеличение концентрации HCl до 0.9 моль/л повышает скорость процесса, выход дибутилфосфита, снижает начальный потенциал системы и способствует более глубокому смещению потенциала в катодную область (рис. 3). Дальнейшее повышение c_{HCl} до 1.5 моль/л приводит к снижению скорости реакции и выхода дибутилфосфита (табл.1). Спектрофотометрическое исследо-

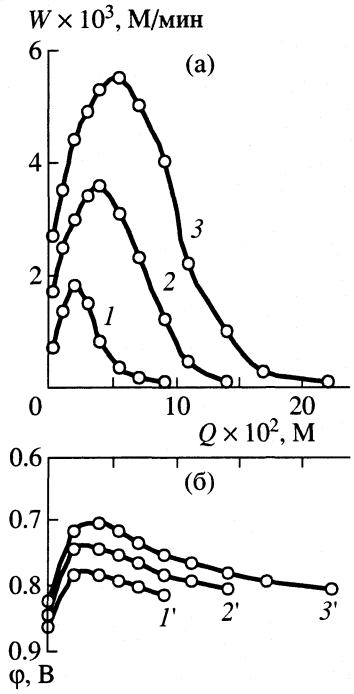


Рис. 1. Конверсионные (а) и потенциометрические (б) кривые окисления Zn_3P_2 кислородом (1×10^5 Па) в бутанольном растворе $FeCl_3$ при 80°С и следующих концентрациях компонентов, моль/л: $FeCl_3$ – 0.6, BuOH – 10.9, Zn_3P_2 – 2.0×10^{-2} (*1*, *1'*); 3.9×10^{-2} (*2*, *2'*); 7.8×10^{-2} (*3*, *3'*).

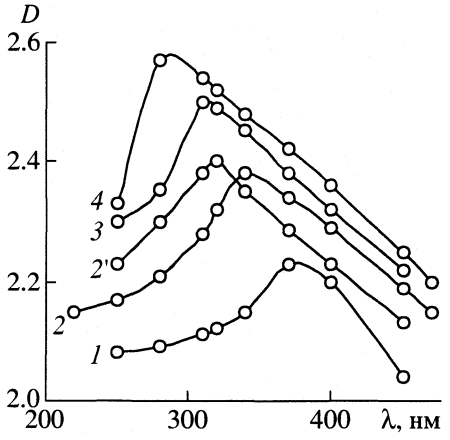


Рис. 2. Спектры поглощения растворов BuOH–$FeCl_3$–Zn_3P_2 при 25°С; содержание компонентов (моль/л): $FeCl_3$ – 0.012, BuOH – 10.9, Zn_3P_2 – 0.0 (*1*); 0.78×10^{-2} (*2*); 0.78×10^{-2} (HCl 2.5) (*2'*), 1.6×10^{-2} (*3*); 3.1×10^{-2} моль/л (*4*); *D* – оптическая плотность.

вание бутанольных растворов Fe(III) (рис. 4) показало, что в присутствии HCl (0.25 моль/л) появляются две полосы поглощения (340 и 380 нм), указывающие на образование комплекса $FeCl_4^-$, что согласуется с потенциометрическими данными и результатами работ [6–8]. При увеличении концентрации HCl интенсивность этих полос возрастает, с чем, вероятно, связано повышение скорости реакции и более глубокое смещение потенциала в анодную сторону. Константа образования тетрахлорферратного комплекса $FeCl_4^-$, рассчитанная из спектрофотометрических данных, составляет величину 0.7, из кинетических – 0.5 л/моль.

В атмосфере аргона внесение навески Zn_3P_2 в бутанольный раствор $FeCl_3$ темно-желтого цвета сопровождается смещением редокс-потенциала системы в катодную сторону на 0.3 В в течение 90 мин и осветлением раствора. По данным хроматографического анализа, ИК-, ЯМР ^{31}Р-спектроскопии установлено, что основным продуктом реакции окисления фосфида цинка бутанольным раствором $FeCl_3$ также является дибутилфосфит (табл. 1)

$$Zn_3P_2 + 10FeCl_3 + 5BuOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 2(BuO)_2HPO + 10FeCl_2 + \quad (2)$$
$$+ 3HCl + 3ZnCl_2 + BuCl.$$

При введении кислорода в данную систему наблюдается поглощение O_2, смещение потенциала в анодную сторону, потемнение раствора, что свидетельствует о реокислении $FeCl_2$

$$4FeCl_2 + O_2 + 4HCl \longrightarrow 4FeCl_3 + 2H_2O. \quad (3)$$

Идентичность продуктов, полученных в анаэробных и аэробных условиях, экстремальный вид конверсионных и потенциометрических кривых свидетельствуют о раздельном редокс-механизме процесса (1). На восходящем участке превалирует процесс восстановления Fe(III) фосфидом (2), с чем связано катодное смещение редокс-потенциала в начале опыта; на ниспадающем участке – процесс реокисления Fe(II) кислородом (3), сопровождающейся постепенным возвращением потенциала к исходному значению. В точке максимума скорости процесса восстановления ($W_в$) и окисления ($W_{ок}$) равны: $W_{max} = W_в = W_{ок}$. Окисление Fe(II) дикислородом изучено достаточно подробно, поэтому основное внимание уделили механизму реакции (2).

Согласно кинетическим закономерностям скорость реакции восстановления Fe(III) фосфидом при pH ≈ const описывается следующим эмпирическим уравнением

$$W_в = k_в[Zn_3P_2][BuOH][FeCl_3], \quad (4)$$

где $k_в$ – константа скорости восстановления, л^2/(моль^2 мин); $[Zn_3P_2]$, [BuOH], $[FeCl_3]$ – концентрации соответствующих реагентов, моль/л.

В табл. 2 представлены значения $k_в$, рассчитанные из максимальных скоростей реакции, и активационные параметры реакции (2), которые зависят от состава раствора и температуры. Добавки

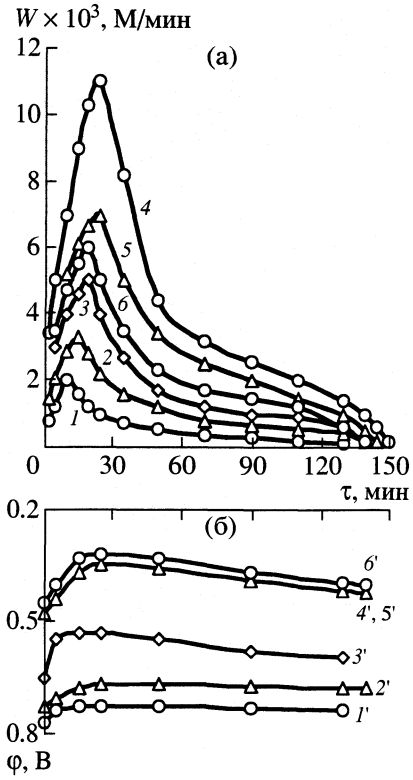


Рис. 3. Кинетические (а) и потенциометрические (б) кривые окисления Zn_3P_2 кислородом (1×10^5 Па) в бутанольном растворе $FeCl_3$ при 70°C и следующих концентрациях компонентов, моль/л: Zn_3P_2 – 3.9×10^{-2}, $FeCl_3$ – 0.6, HCl/BuOH – 0.0 (*1*, *1'*), 0.25 (*2*, *2'*), 0.5 (*3*, *3'*), 0.9 (*4*, *4'*), 1.2 (*5*, *5'*), 1.5 (*6*, *6'*).

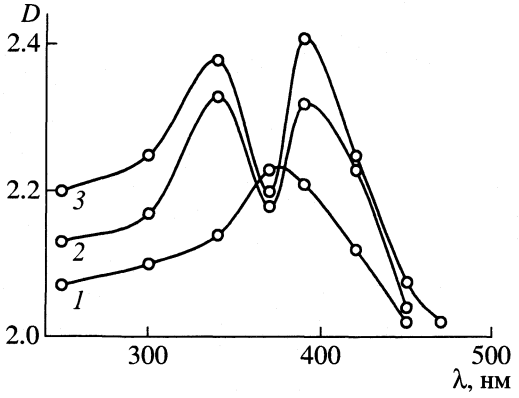


Рис. 4. Спектры поглощения растворов $FeCl_3$–BuOH–HCl при 25°C, $FeCl_3$ – 0.12 моль/л; HCl: *1* – 0.0, *2* – 0.25, *3* – 1.5, моль/л.

кислоты в реакционную среду, замена $FeCl_3$ на $CuCl_2$ в идентичных условиях повышают константу скорости, энтропию активации ($\Delta S^{\neq}$) и снижают энергию активации ($E^{\neq}$) процесса. Линейная завимость $\Delta S^{\neq}$ от $E^{\neq}$ указывает на единый механизм реакции окислительного алкоксилирования фосфида цинка под действием различных по составу металлокомплексов.

Кинетические закономерности, физико-химические исследования алкоксифосфидных комплексов Fe(III), литературные данные [2–9] позволили нам предложить координационный механизм реакции окислительного алкоксилирования фосфида цинка в спиртовых растворах $FeCl_3$. Фосфид цинка в протонных, апротонных растворителях формирует полузамещенный водородофосфид $Zn_2H_2P_2$, который согласно УФ-спектрам, образует с $FeCl_3$ алкоксиводородфосфидные комплексы

$$Zn_2H_2P_2 + FeCl_3 + ROH \Leftrightarrow \Leftrightarrow FeCl_2(RO)(Zn_2H_2P_2) + HCl. \quad (5)$$

Формирование промежуточного комплекса проходит через депротонирование спирта и внедрение $Zn_2H_2P_2$ в Fe(III)–OR-связь. Экстремальный характер зависимости скорости реакции от концентрации HCl объясняется сложным влиянием этого компонента. С одной стороны, кислота содействует формированию активных ионных форм $FeCl_4^-$, а с другой стороны – препятствует депротонизации спирта, с чем, вероятно, связано понижение скорости реакции при $c_{HCl} > 0.9$ моль/л. В результате координации резко усиливается кислотность связи P–H, подобно другим связям атомов H с гетероатомами [10], что способствует

Таблица 2. Кинетические и активационные параметры реакции окислительного алкоксилирования Zn_3P_2 в бутанольном растворе $FeCl_3$ и $CuCl_2$

Катализатор	t°, C	c_{HCl}, моль/л	$k_в \times 10^2$, л^2/(моль^2 мин)	$E_в^{\neq}$, кДж/моль	$-\Delta S_в^{\neq}$, Дж/(моль K)
$FeCl_3$	70	–	1.2		105.0
	80	–	2.0	64.0	100.0
$FeCl_3$	70	0.25	1.6		134.0
	80	0.25	2.3	53.0	130.0
$CuCl_2$	50	–	1.7		90.0
	60	–	2.1	58.0	114.0

восстановительному элиминированию HCl из образующегося комплекса

$$FeCl_2(RO)(Zn_2H_2P_2) \xrightarrow{k_в} FeCl + Zn_2H(P_2RO) + HCl. \quad (6)$$

В лимитирующей стадии (6) алкоксиводородфосфидные комплексы Fe(III) подвергаются двухэлектронному редокс-распаду с образованием фосфинита $Zn_2H(P_2RO)$ и FeCl. Промежуточные парамагнитные соединения Fe(I), стабилизированные фосфорорганическими лигандами, установлены в [11]. Гомолитический одноэлектронный распад не происходит, так как использование ингибитора радикалов – бензохинона, не тормозит процесс. Окислительный гетеролиз облегчается в присутствии лигандов, образующих комплексы с восстановленной формой, и окислителей, препятствующих их накоплению [10]. Выделяющийся на стадии (6) Fe(I) быстро окисляется Fe(III) до Fe(II)

$$FeCl + FeCl_3 \Leftrightarrow 2FeCl_2. \quad (7)$$

Движущей силой внутрисферной реакции (6) является более высокая энергия формирующейся P–O-связи (335 кДж/моль) по сравнению с энергией P–H-связи (221 кДж/моль) полуфосфида.

Последующее окислительное алкоксилирование $Zn_2H(P_2RO)$ до фосфонита $ZnP_2(RO)_4$ и триалкилфосфита $(RO)_3P$ протекает аналогично

$$Zn_2H(P_2RO) + FeCl_2(RO) \longrightarrow FeCl + Zn_2P_2(RO)_2 + HCl, \quad (8)$$

$$Zn_2P_2(RO)_2 + 2FeCl_2(RO) \longrightarrow 2FeCl + ZnP_2(RO)_4 + ZnCl_2, \quad (9)$$

$$ZnP_2(RO)_4 + 2FeCl_2(RO) \longrightarrow 2FeCl + 2(RO)_3P + ZnCl_2, \quad (10)$$

но быстрее, чем $Zn_2H_2P_2$, так как замена H-атомов на OR-группы способствует резкому усилению основных свойств P-атома, полярности производных P(III), склонности к комплексообразованию и кислотности P–H-связи [12].

Триалкилфосфит под воздействием HCl подвергается деалкилированию до диалкилфосфита, который является основным продуктом реакции окисления фосфида цинка в спиртовом растворе $FeCl_3$

$$2(RO)_3P + 2HCl \Leftrightarrow 2(RO)_2HPO + 2RCl. \quad (11)$$

Диалкилфосфит частично может окисляться алкоксикомплексами Fe(III) до триалкилфосфата $(RO)_3PO$ (табл. 1). В присутствии кислорода происходит реокисление $FeCl_2$ и раствор способен окислять дополнительные порции фосфида цинка.

Экспериментальные зависимости достаточно хорошо описываются предложенным механизмом и кинетическим уравнением (4). Близкие значения констант равновесия (5), найденные кинетическим и спектрофотометрическим методами, указывают на справедливость предложенной модели окисления фосфида цинка алкоксикомплексами Fe(III).

Многоэлектронное окисление низковалентного фосфора P^{-3} протекает через ряд энергетически выгодных двухэлектронных редокс-реакций, в результате которых формируются устойчивые промежуточные соединения P^-, P^+, P^3, P^5 [13]. Окислители, склонные к двухэлектронному восстановлению (Cu^{II}), легче реагируют с низковалентным фосфором, чем окислители склонные к одноэлектронному восстановлению (Fe^{III}). Это объясняет высокую активность и глубину окисления Zn_3P_2 комплексами Cu(II) по сравнению с комплексами Fe(III).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дорфман Я.А., Ибраимова Ж.У., Полимбетова Г.С.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 1. С. 61.
2. *Штейман А.А.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 321. № 4. С. 775.
3. *Leising R.A., Norman R.E., Que L.* // Inorg. Chem. 1990. V. 29. № 14. P. 2553.
4. *Zhu Shenjie, Gui Mingde, Guo Cancheng* // Chem. J. Chin. Univ. 1990. A. V. 10. P. 1144.
5. *Кисленко В.Н., Берлин А.А., Литовченко Н.В.* // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. Вып. 7. С. 1197.
6. *Диченская В.И., Ковбык А.А., Дулова В.И., Захаров И.Н.* // Координац. химия. 1982. Т. 8. № 9. С. 1219.
7. *Богомолов А.Ю., Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 7. С. 1197.
8. *Богомолов А.Ю., Смирнов В.В., Ростовщикова Т.Н., Герасимов П.В.* // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 2. С. 253.
9. *Ибраимова Ж.У.* Окисление красного фосфора и фосфида цинка кислородом в спиртовых растворах хлорида меди (II): Дис. ... канд. хим. наук. Алматы: ИОКЭ, 1999. 152 с.
10. *Темкин О.Н.* Введение в металлокомплексный катализ. Катализ и координационная химия. М.: Изд. МИТХТ, 1980. 185 с.
11. *Gargano M., Giannoccaro P., Rossi M., Sacco A.* // J.C.S. Chem. Comm. 1973. P. 233.
12. *Хадсон Р.* Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967. 361 с.
13. *Дорфман Я.А., Юхт И.М., Левина Л.В. и др.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 6. С. 1190.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1448–1455

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА НА ДИНАМИКУ ОБРАТНОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА. СТОХАСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

© 2004 г. А. И. Иванов, Р. Г. Федунов, С. В. Феськов

Волгоградский государственный университет

E-mail: physic@vlink.ru

Поступила в редакцию 27.05.2003 г.

Исследовано влияние спектральных характеристик возбуждающего импульса на динамику обратного электронного переноса в рамках стохастических моделей, включающих одну и две дебаевских моды. Показано, что вариация несущей частоты возбуждающего импульса в пределах ширины полосы поглощения на ее полувысоте может приводить к значительным изменениям эффективной константы скорости безызлучательных переходов.

В последнее десятилетие были проведены исследования сверхбыстрого фотоиндуцированного переноса заряда в целом ряде молекулярных систем [1–8]. Отличительной особенностью этих процессов является то, что они протекают в существенно неравновесных условиях ядерной подсистемы и динамика переноса зависит от начального состояния системы, т.е. от условий его приготовления.

Проявление неравновесных начальных условий в динамике электронных переходов исследуется с середины шестидесятых годов прошлого века. Первые исследования относились к горячей люминесценции [9–15]. В динамике переноса электрона неравновесные колебательные эффекты также исследуются достаточно интенсивно [16–22].

Современные методы лазерной спектроскопии позволяют исследовать быстрые элементарные химические процессы, предоставляя при этом возможность вариации спектральных характеристик возбуждающего импульса. Поскольку скорость таких процессов зависит от характеристик импульса, то открывается принципиальная возможность управления скоростью химических реакций [23, 24].

Влияние частоты и длительности импульса накачки на динамику рекомбинации заряда в возбужденных донорно-акцепторных комплексах (ДАК) исследовано в рамках нестационарной теории возмущений по электронному матричному элементу перехода в [24]. Этот подход позволил провести качественное исследование спектрального эффекта (зависимости эффективной скорости обратного переноса электрона от частоты возбуждающего импульса, его длительности и др.), однако параметры системы, для которых ожидается значительный эффект, оказываются, строго говоря, вне пределов области применимости данного подхода. Полученные результаты, тем не менее, находятся в качественном согласии с предварительными экспериментальными данными [25].

Для того чтобы выйти за рамки нестационарного "золотого правила" Ферми, в данной работе спектральный эффект исследуется в рамках стохастического подхода [26]. Известно, что в процессах переноса электрона (ПЭ) в полярных средах определяющую роль играет кулоновское взаимодействие заряда с флуктуациями поляризации растворителя. Динамику флуктуаций, как правило, можно с хорошей точностью описать в рамках моделей, включающих несколько дебаевских мод. Такие модели приводят к задачам о многомерном диффузионном движении изображающей точки в гармоническом потенциале со стоком [27–29].

Цель данной работы – исследование спектрального эффекта в рамках стохастических моделей с одним и двумя дебаевскими временами релаксации. Использование стохастического подхода позволяет описывать системы, в которых вероятность электронного перехода при прохождении волнового пакета через область пересечения термов приближается к единице, тогда как условие применимости нестационарного "золотого правила" требует, чтобы эта вероятность была малой величиной. Для решения поставленной задачи в работе применяется численное моделирование многомерной диффузионной динамики.

Модель и численный метод

Наиболее подходящими молекулярными объектами для исследования спектрального эффекта, по-видимому, являются ДАК в полярном рас-

творителе. Такие комплексы характеризуются широкой полосой поглощения, соответствующей электронному переходу в состояние с разделенными зарядами. В настоящее время известно достаточно много ДАК, в которых фотовозбуждение сопровождается сверхбыстрой безызлучательной рекомбинацией заряда с характерными временами, лежащими в фемтосекундной либо в прилегающей к ней пикосекундной области [1–8]. Отмеченные свойства ДАК открывают возможность экспериментального исследования в них спектрального эффекта [25].

Оптическое возбуждение и последующая рекомбинация в таких системах, как правило, могут быть описаны в рамках модели, включающей два электронных состояния ДАК – основное состояние и возбужденное состояние с разделенными зарядами. Модель применима, когда два рассматриваемых состояния отделены значительным энергетическим интервалом от всех остальных в части конфигурационного пространства, доступной системе в изучаемом процессе. Для этого необходимо, чтобы в области частот возбуждающего импульса отсутствовало перекрывание полос поглощения, относящихся к переходам в различные электронные состояния. Двухуровневая модель широко известна в теории термического ПЭ и успешно применялась для описания многих систем. Основным отличием данного исследования является то, что начальное состояние колебательной системы предполагается существенно неравновесным и явно зависящим от характеристик возбуждающего оптического импульса.

Рассматриваемые электронные переходы сильно взаимодействуют как с высокочастотными внутримолекулярными колебаниями комплекса, так и с ядерными степенями свободы растворителя. Используемые в экспериментальных исследованиях оптические импульсы длительностью 50–100 фс обладают сравнительно малой спектральной шириной, в результате чего после возбуждения высокочастотные колебательные степени свободы оказываются в одном из стационарных состояний или их некогерентной смеси. Также известно, что время релаксации высокочастотных колебаний в ДАК (τ_{rv}), как правило, не превышает 100 фс. Для процессов рекомбинации заряда с характерными временами, большими τ_{rv}, влияние внутримолекулярных колебаний на величину спектрального эффекта не может быть значительным. Данный вывод подтверждается результатами, полученными в рамках нестационарной теории возмущений [24]. По этой причине, а также для выявления механизма спектрального эффекта, обусловленного растворителем, в данной работе исследуется модель, не включающая высокочастотные внутримолекулярные колебания. Тем не менее, учет таких колебаний может оказаться необходимым для количественного описания спектрального эффекта и такое исследование планируется провести в ближайшем будущем.

Существенным элементом теории ПЭ в конденсированных средах является понятие координаты реакции, как величины, характеризующей коллективное поведение ядерных степеней свободы системы в элементарном акте химической реакции. В качестве такой величины удобно выбрать разность энергий ΔE двух электронных состояний, участвующих в процессе, при заданной конфигурации ядер [26]. При этом принимается, что ПЭ становится возможным только в моменты времени, когда $\Delta E = 0$. При таком описании химическое превращение ассоциируется лишь с одной степенью свободы $\Delta E(t)$, остальные степени формируют термостат и проявляются в стохастических свойствах координаты реакции.

Важнейшей динамической характеристикой координаты реакции является ее функция автокорреляции $K(t) = \langle \Delta E(t)\Delta E(0)\rangle$, где угловые скобки означают усреднение по состояниям термостата. Для реакций ПЭ в полярных средах преобладающую роль играет взаимодействие заряда переносимого электрона с флуктуациями поляризации растворителя, и в этом случае функция автокорреляции явно выражается через комплексную диэлектрическую проницаемость среды [30, 26]. Дебаевской модели полярной среды соответствует марковский случайный процесс $\Delta E(t)$, функция автокорреляции которого имеет вид [26]

$$K(t) = K(0)\exp(-t/\tau_L),$$

где τ_L – время продольной диэлектрической релаксации растворителя, $K(0) = 2E_r k_B T$ – дисперсия координаты реакции в состоянии термодинамического равновесия, E_r – энергия реорганизации ядерных степеней свободы при электронном переходе, k_B – постоянная Больцмана.

В реальных системах, в которых экспериментально наблюдается ПЭ, зачастую проявляется более сложное поведение $K(t)$, характеризующееся несколькими временами релаксации τ_i [31]. Во многих случаях эти времена удается связать с динамикой определенных групп ядерных степеней свободы растворителя, а сама функция автокорреляции может быть удовлетворительно аппроксимирована суммой нескольких экспонент

$$K(t) = K(0)\sum_i \delta_i \exp(-t/\tau_i),$$

где $\sum_i \delta_i = 1$. Это позволяет представить обобщенную координату $\Delta E(t)$ в виде суммы статистически независимых переменных $Q_i(t)$, каждая из которых характеризуется экспоненциальной функцией автокорреляции с временем релаксации τ_i и равно-

весной дисперсией $K_i(0) = 2E_r k_B T\delta_i = 2E_{ri} k_B T$. Каждой независимой переменной $Q_i(t)$ можно сопоставить координату Q_i, которую в дальнейшем будем называть модой среды или координатой реакции. Тогда введенная величина $E_{ri} = E_r\delta_i$ представляет собой энергию реорганизации i-й моды.

Диабатические потенциалы возбужденного и основного состояний в координатах Q_i можно представить в виде [32]

$$U_e = \sum_i \frac{Q_i^2}{4E_{ri}}, \quad U_g = \sum_i \frac{(Q_i - 2E_{ri})^2}{4E_{ri}} + \Delta G, \quad (1)$$

где ΔG – энергия Гиббса реакции.

Динамика реакции в рассматриваемой системе может быть описана диффузионным уравнением для плотности вероятности $\rho(Q, t)$ [27–29]

$$\frac{\partial\rho(Q,t)}{\partial t} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}\left[1 + Q_i\frac{\partial}{\partial Q_i} + \langle Q_i^2\rangle\frac{\partial^2}{\partial Q_i^2}\right]\times \quad (2)$$
$$\times\rho(Q,t) - k(Q)\rho(Q,t),$$

где $\langle Q_i^2\rangle = K_i(0)$ – термическая ширина распределения вдоль i-й координаты. Функция стока $k(Q)$ описывает интенсивность электронных переходов между термами, и в общем случае учитывает характер и силу связи электронных термов. В дальнейшем мы принимаем предположение о δ-образном стоке, сосредоточенном на линии пересечения термов [26]

$$k(Q) = k_0\delta(U_e - U_g) = \frac{2\pi\Delta^2}{\hbar}\delta(z - z^{\#}), \quad (3)$$

где Δ – электронный матричный элемент перехода, $z = \sum_i Q_i$, $z^{\#} = E_r + \Delta G$.

Уравнение (2) представляет собой хорошо известное уравнение диффузии в гармоническом потенциале со стоком. Функция Грина $G(Q, t|Q_0)$ для такого уравнения без стока представима в виде произведения соответствующих одномерных функций $G_i(Q_i, t|Q_{0i})$, явный вид которых известен из теории марковских процессов

$$G(Q,t|Q_0) = \prod_i [2\pi\langle Q_i^2\rangle(1 - e^{-2t/\tau_i})]^{-1/2}\times$$
$$\times\exp\left\{-\frac{(Q_i - Q_{0i}e^{-t/\tau_i})^2}{2\langle Q_i^2\rangle(1 - e^{-2t/\tau_i})}\right\}. \quad (4)$$

На основе функции Грина (4) нетрудно построить алгоритм численного расчета динамики населенности возбужденного состояния, опирающийся на расчет броуновских случайных траекторий частицы в заданном потенциале с последующим усреднением по ансамблю [29]. Заметим, что в ходе эволюции функция (4) сохраняет гауссову форму, при этом математическое ожидание и дисперсия зависят от времени следующим образом:

$$M_i(t) = Q_{0i}e^{-t/\tau_i},$$
$$\sigma_i^2(t) = \langle Q_i^2\rangle(1 - e^{-2t/\tau_i}).$$

Тогда схема расчета случайной траектории может быть представлена в виде:

$$Q_i^{(k+1)} = Q_i^{(k)}e^{-\Delta t_k/\tau_i} + [\langle Q_i^2\rangle(1 - e^{-2\Delta t_k/\tau_i})]^{1/2}X_i^{(k)}, \quad (5)$$

где Δt_k – шаг по времени, $X_i^{(k)}$ – гауссово случайное число с нулевым средним и единичной дисперсией

$$\langle X_i^{(k)}\rangle = 0, \quad \langle X_i^{(k)}X_i^{(k)}\rangle = 1, \quad \langle X_i^{(k)}X_j^{(k)}\rangle = 0.$$

Для учета химической динамики системы воспользуемся формулой для расчета вероятности "выживания" частицы на возбужденном терме при движении вдоль некоторой случайной траектории $Q(t)$ [29]

$$P(t) = \exp\left[-\int_0^t k(Q(t_1))dt_1\right]. \quad (6)$$

Обозначим t^* время первого прихода случайной траектории в область пересечения термов, тогда

$$\int_0^t k(Q(t_1))dt_1 = \frac{2\pi\Delta^2}{\hbar}\int_0^t \delta(z(t_1) - z^{\#})dt_1 =$$
$$= \frac{2\pi\Delta^2}{\hbar}\int_0^{z(t)}\delta(z - z^{\#})dz/v = \frac{2\pi\Delta^2}{\hbar v^*}\theta(t - t^*),$$

где θ – функция Хэвисайда, v^* – скорость частицы в момент времени t^*. Отсюда вероятность выживания после одиночного прохождения области реакции

$$p^* = \exp\left[-\frac{2\pi\Delta^2}{\hbar v^*}\right]. \quad (7)$$

Полученное выражение справедливо и на любом следующем проходе, хотя при каждом пересечении границы частица может иметь новую компоненту скорости v^*. Суммируя вклады каждого прохода частицы на i-й случайной траектории, найдем вероятность выживания $p_i(t)$ к моменту времени t

$$p_i(t) = \exp\left(-\sum_j \frac{2\pi\Delta^2}{\hbar v_i^{*j}}\theta(t - t_i^{*j})\right),$$

где v_i^{*j} – z-компонента скорости в момент времени t_i^{*j}, соответствующий j-му прохождению через линию пересечения термов на i-й траектории. Динамика населенности возбужденного состояния может быть найдена путем усреднения по ансамблю N случайных траекторий

$$P(t) = \frac{1}{N}\sum_i p_i(t). \qquad (8)$$

Уравнение (2) должно быть дополнено начальным условием для плотности вероятности $\rho(Q, t)$. Предполагая, что возбуждающий импульс имеет вид

$$-\langle g|\mathbf{d}\mathbf{E}(t)|e\rangle = V_{op}\exp(-i\omega_e t - t^2/\tau_e^2),$$

где $\mathbf{d}$ – оператор дипольного момента, $\mathbf{E}(t)$ – электрическое поле импульса, $|g\rangle$ и $|e\rangle$ – векторы основного и возбужденного состояния соответственно, ω_e – несущая частота возбуждающего импульса, τ_e – его длительность, и применяя стандартные методы расчета [33], получим

$$\rho(Q, 0) = \\ = Z^{-1}\exp\left\{-\frac{\left(\hbar\delta\omega_e - \sum_i \tilde{Q}_i\right)^2\tau_e^2}{2\hbar^2} - \sum_i \frac{\tilde{Q}_i^2}{4E_{ri}k_B T}\right\}, \qquad (9)$$

где $\hbar\delta\omega_e = \hbar\omega_e + \Delta G - E_r$, $\tilde{Q}_i = Q_i - 2E_{ri}$, Z – нормировочный множитель.

Из выражения (9) следует, что начальное положение максимума пакета определяется координатами

$$\bar{Q}_i = 2E_{ri}\left(1 + \frac{\hbar\delta\omega_e\tau_e^2\sigma^2}{2E_r}\right), \qquad (10)$$

где $\sigma^2 = (\tau_e^2 + \tau_b^2)^{-1}$ – дисперсия начального распределения в направлении, перпендикулярном линии пересечения термов, $\tau_b^2 = \hbar^2/(2E_r k_B T)$. Распределение вдоль линии пересечения термов является термическим. Для значений энергии реорганизации ~1 эВ, при температуре ~20°C и длительностях импульса в несколько десятков фс выполняется неравенство $\tau_e \gg \tau_b$. В этом случае (10) упрощается

$$\bar{Q}_i = 2E_{ri}\left(1 + \frac{\hbar\delta\omega_e}{2E_r}\right). \qquad (11)$$

Из равенства (11), в частности, видно сколь значимым может быть смещение максимума волнового пакета при вариации частоты возбуждающего импульса.

Данный алгоритм опробован в расчетах вероятности нетермических переходов в предельных случаях, для которых имеется аналитическое решение [21]. Расчеты на траекториях $N = 10^5$ воспроизводят аналитические результаты с точностью до 1%. В частности, количественно описывается зависимость вероятности нетермического перехода от величины матричного элемента Δ, которая в модели с одним временем релаксации имеет вид $P_{nt} = W_g/(1 + W_g)$, где $W_g = 2\pi\Delta^2\tau/\hbar(E_r + \Delta G)$ [21].

Обсуждение результатов численного моделирования

Перед обсуждением результатов численных расчетов кратко поясним выбор значений параметров модели. Для реакций ПЭ в сильно полярных растворителях (ацетонитрил, легкие спирты и другие) энергия реорганизации растворителя обычно оказывается близкой к значению $E_r = 1$ эВ. В дальнейшем мы выбираем именно это значение. Отмеченные растворители характеризуются двумя или тремя временами релаксации. Более короткие времена релаксации лежат в области 0.2–1 пс, а длинные – 5–10 пс. Эти области времен использовались в расчетах.

В настоящее время известны ДАК, в которых энергия Гиббса реакции рекомбинации ΔG изменяется в очень широких пределах – почти от нуля до –3 эВ, поэтому интерес представляет вся эта область.

Величина электронного матричного элемента перехода также изменяется в широких пределах, однако информация о его значениях весьма противоречива. Безусловно, существуют ДАК, в которых Δ достигает значений, близких к 1 эВ. Однако представленная здесь модель применима лишь в неадиабатической области для сравнительно малых значений $\Delta < k_B T$ [34]. Исследование спектрального эффекта ограничено именно этой областью Δ. Для существенно больших значений Δ должна применяться адиабатическая теория электронных переходов [35].

Формулировка изучаемой модели предполагает, что длительность возбуждающего импульса заметно меньше времен релаксации растворителя, поэтому движением волнового пакета по поверхности возбужденного состояния и обратными электронными переходами во время накачки можно пренебречь. Для того чтобы удовлетворить этому ограничению, выбрано $\tau_e = 50$ фс. Действительно, типичная зависимость населенности возбужденного состояния от времени, изображенная на рис. 1, показывает, что электронные переходы в системе начинаются на временах по-

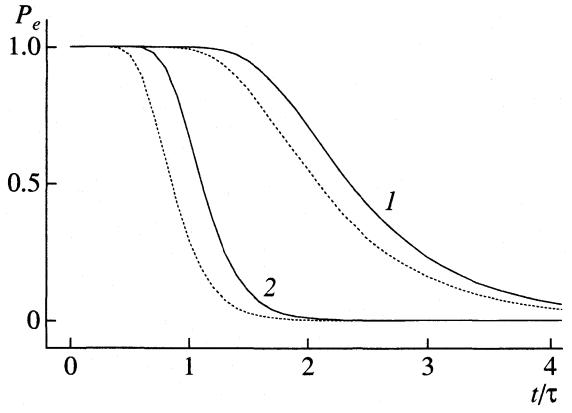


Рис. 1. Динамика населенности возбужденного состояния для одномодовой модели: T = 300 K, τ_e = 50 фс, τ = 10 пс, E_r = 1.0 эВ, Δ = 0.0245 эВ; ΔG = –0.3 (*1*), –0.9 эВ (*2*). Сплошные линии соответствуют возбуждению на частоте ω_e^+, пунктирные – ω_e^-.

рядка времени релаксации. Отметим также, что для выбранных значений параметров изменение τ_e в несколько раз слабо влияет на величину спектрального эффекта.

Расчеты, представленные на рис. 1, показывают, что кинетика электронного перехода имеет существенную зависимость от частоты возбуждающего импульса и является неэкспоненциальной. Для количественной оценки влияния частоты импульса возбуждения на динамику обратных переходов введем не зависящую от времени эффективную константу скорости

$$k_{\text{ef}}^{-1} = \int_0^{t_0} P_e(t_1)dt_1, \qquad (12)$$

здесь $P_e(t)$ – населенность возбужденного состояния, t_0 – время, в течение которого населенность возбужденного состояния уменьшается в 100 раз. Выбор этого значения обусловлен тем, что обычно в экспериментах удается проследить уменьшение населенности возбужденного состояния до 1% от ее начального значения.

Определим величину спектрального эффекта как отношение эффективных скоростей

$$\phi = \frac{k_{\text{ef}}(\omega_e^+) - k_{\text{ef}}(\omega_e^-)}{k_{\text{ef}}(\omega_e^-)}, \qquad (13)$$

где $\omega_e^{\pm} = E_r - \Delta G \pm 2(E_r k_B T \ln 2)^{1/2}$ – частоты, соответствующие полувысоте полосы поглощения справа и слева от ее максимума. Отметим, что положительный спектральный эффект соответствует увеличению скорости рекомбинации с ростом частоты возбуждающего импульса.

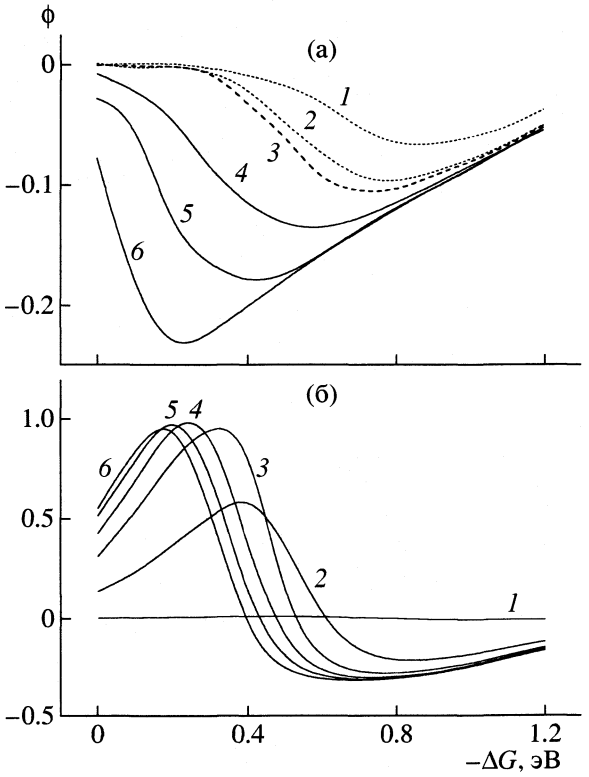


Рис. 2. Зависимости спектрального эффекта от величины ΔG для одномодовой модели (а): T = 300 K, τ_e = = 50 фс, E_r = 1, τ = 500 фс (*1–3*), 10 пс (4–6), Δ = 0.01 (*1*, *4*), 0.02 (*2*, *5*), 0.0245 (*3*, *6*) и для двухмодовой модели (б): T = 300 K, τ_e = 50 фс, τ_1 = 500 фс, τ_2 = 10 пс, E_{r1} = 0.7, E_{r2} = = 0.3, Δ = 0.0005 (*1*), 0.001 (*2*), 0.01 (*3*), 0.015 (*4*), 0.02 (*5*), 0.0245 (*6*). Все энергии даны в эВ.

Одномодовая модель

На рис. 2а представлены результаты расчетов величины спектрального эффекта ϕ для модели, характеризующейся одним временем релаксации. Они показывают, что в области малой экзотермичности спектральный эффект убывает, достигая минимума, а затем с увеличением экзотермичности возрастает, приближаясь к нулю. При этом с ростом величины матричного элемента электронного перехода наблюдается заметное усиление спектрального эффекта. Зависимость качественно не изменяется при вариации времени релаксации. Здесь следует отметить, что независимо от величины параметров модели спектральный эффект для одномодовой модели всегда отрицательный.

Для интерпретации представленной на рис. 2а зависимости спектрального эффекта заметим, что начальное положение волнового пакета, полученного при большей частоте возбуждения, находится дальше от точки пересечения термов и требуется некоторое время Δt, чтобы он достиг положения, занимаемого в начальный момент

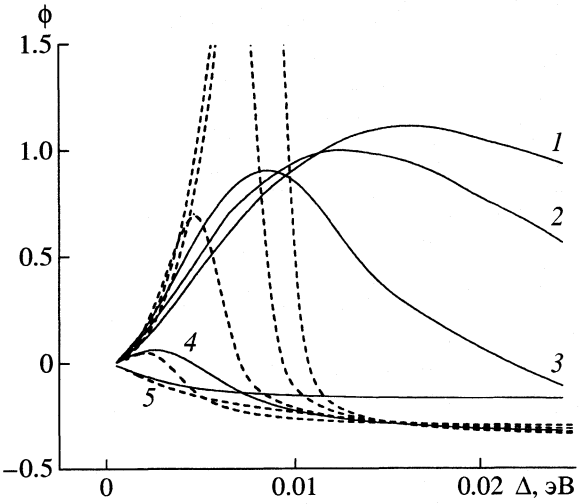


Рис. 3. Спектральный эффект как функция Δ для двухмодовой модели. Сплошная линия соответствует стохастической модели, пунктирная – результатам, полученным в рамках нестационарного "золотого правила" Ферми [24]: T = 300 K, τ_e = 50 фс, τ_1 = 500 фс, τ_2 = 10 пс, E_{r1} = 0.7 эВ, E_{r2} = 0.3 эВ, ΔG = –0.25 (*1*), –0.3 (*2*), –0.4 (*3*), –0.6 (*4*), –1.2 эВ (*5*).

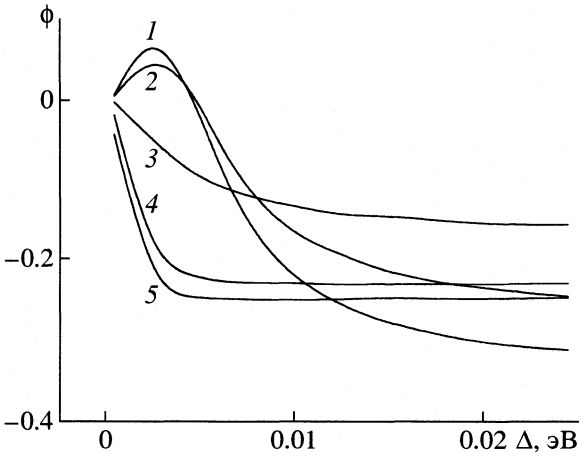


Рис. 4. Зависимости спектрального эффекта от величины электронного матричного элемента Δ для двухмодовой модели: T = 300 K, τ_e = 50 фс, E_{r1} = 0.7, E_{r2} = = 0.3 эВ, ΔG = –0.6 эВ, τ_2 = 10 пс, τ_1 = 500 фс (*1*), 1 (*2*), 10 (*3*), 100 (*4*), 200 пс (*5*).

времени волновым пакетом, полученным при меньшей частоте возбуждения. Если обозначить $k_{\text{ef}}^{-1}(\omega_e^-) = t_0$, то $k_{\text{ef}}^{-1}(\omega_e^+) = t_0 + \Delta t$, и для величины спектрального эффекта получим оценку $\phi = -\Delta t/(t_0 + \Delta t)$. При увеличении $-\Delta G$ величина Δt остается неизменной, а время реакции t_0 уменьшается, это и приводит к уменьшению ϕ.

Так как термическая скорость достигает своего максимального значения при $-\Delta G = E_r$, то можно было бы ожидать уменьшения ϕ вплоть до $-\Delta G = E_r$. На самом деле рассматриваемая реакция включает два этапа. На первом этапе пакет движется к минимуму терма, пересекает точку стока, что сопровождается нетермическими переходами. После термализации волнового пакета начинается второй этап реакции – этап термических переходов. В области малой экзотермичности в реакцию вносят вклад оба этапа. С ростом $-\Delta G$ вероятность нетермического перехода приближается к единице и, начиная с этого момента, время реакции t_0 определяется временем движения пакета от начального положения до точки пересечения термов, и это время растет с ростом величины $-\Delta G$. С этим и связан переход к росту ϕ в области $-\Delta G < E_r$.

Действительно, расчеты показывают, что положение минимума спектрального эффекта очень хорошо коррелирует с положением максимума эффективной константы скорости. При уменьшении электронного матричного элемента перехода Δ и/или времени релаксации τ точка минимума эффекта приближается к значению $-\Delta G = E_r$, так как роль нетермических переходов падает. Как и следовало ожидать, спектральный эффект оказывается значительным только в области, где значение эффективной скорости велико и приближается к значению $1/\tau$.

Двухмодовая модель

Результаты вычислений для модели с двумя модами, имеющими существенно различные времена релаксации, представлены на рис. 2б, 3 и 4. В этом случае могут наблюдаться как положительный, так и отрицательный спектральные эффекты. Видно, что при выбранных параметрах наибольший положительный спектральный эффект наблюдается для значений $-\Delta G \approx 0.25$ эВ, $\Delta \approx 0.015$ эВ, при этом наибольший по модулю отрицательный спектральный эффект оказывается несколько меньшим и наблюдается для значений $-\Delta G \approx 0.7$ эВ, $\Delta \approx k_B T$.

На рис. 3 представлена зависимость спектрального эффекта от величины электронного матричного элемента перехода. Для малых значений $\Delta \le 0.003$ эВ наблюдается хорошее согласие с результатами, полученными в рамках нестационарного "золотого правила" Ферми [24]. Отметим, что используемый здесь метод имеет более широкую область применимости по параметру электронной связи ($\Delta < k_B T$). Несмотря на значительное количественное различие оба подхода дают качественно одинаковое поведение спектрального эффекта. Отметим также, что в области высокой экзотермичности для двухмодовой модели характерно наличие только отрицательного спектрального эффекта независимо от вели-

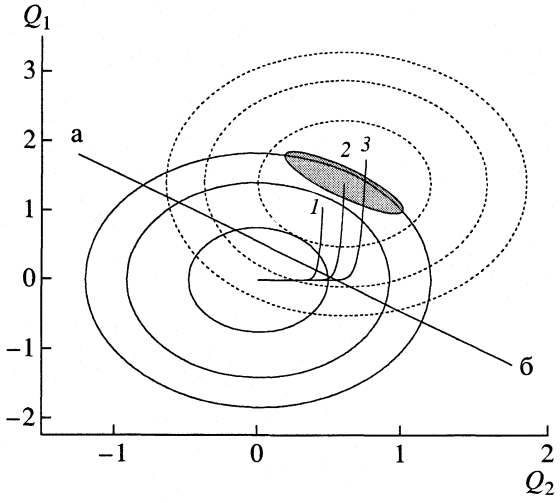


Рис. 5. Траектории движения максимума волнового пакета по энергетической поверхности возбужденного терма для двухмодовой модели реакции соответственно. Пунктирная и сплошная линии обозначают эквипотенциальные кривые, соответствующие основному и возбужденному состояниям. Темная область изображает начальное положение волнового пакета после возбуждения на частоте, соответствующей максимуму полосы поглощения. Прямая *ab* соответствует линии пересечения термов для $\Delta G = -0.4$ эВ. Остальные параметры: $E_{r1} = 0.7$ эВ, $E_{r2} = 0.3$ эВ, $\tau_1 =$ $= 500$ фс, $\tau_2 = 10$ пс.

чины электронного матричного элемента перехода.

На рис. 4 представлена зависимость спектрального эффекта $\phi(\Delta)$ для различных отношений времен релаксации τ_i; кривые *1*, *2* соответствуют случаю, когда медленная мода имеет большую энергию реорганизации, кривые *3*–*5* относятся к противоположному случаю. Эти результаты показывают, что положительный спектральный эффект возможен только в случае, если мода с меньшим временем релаксации имеет большую энергию реорганизации. Отметим, что с увеличением отношения времен τ_1 и τ_2 величина эффекта изменяется немонотонно.

Для того чтобы понять полученные результаты, рассмотрим движение волнового пакета по поверхности терма возбужденного состояния. На рис. 5 показаны эквипотенциальные линии возбужденного и основного электронного состояния, а также траектории максимума волнового пакета и линия пересечения термов *ab*. Как и в случае одномодовой модели, с увеличением центральной частоты импульса возбуждения начальное положение максимума пакета удаляется от линии пересечения термов. Траектория *1* соответствует меньшему, *2* – среднему и *3* – большему значению ω_e. Далее заметим, что в случае сильно различающихся времен релаксации движение волнового пакета имеет две выраженные фазы, соответствующие движению вдоль быстрой и медленной координаты реакции. Нетермические переходы, обусловленные прохождением волнового пакета через линию пересечения термов, могут протекать в быстрой или медленной фазах. Очевидно, что вероятность нетермического перехода в быстрой фазе (траектория *1* на рис. 5) существенно меньше вероятности перехода в медленной фазе (траектория *3*). В результате эффективная константа скорости, соответствующая большей частоте возбуждения, будет больше, что приводит к положительному спектральному эффекту. С ростом экзотермичности реакции нетермические переходы, независимо от частоты возбуждения, попадают в медленную фазу, и величина эффекта будет определяться величиной задержки Δt, вследствие чего проявляется отрицательный спектральный эффект.

Таким образом, проведенные в работе расчеты показали, что в сверхбыстрых процессах рекомбинации заряда должна наблюдаться зависимость скорости рекомбинации от несущей частоты возбуждающего импульса. Величина предсказываемых изменений скорости такова, что они могут быть надежно зарегистрированы в современных экспериментах.

Отметим, что значительный спектральный эффект в рамках одномерной и двумерной моделей наблюдается только при условии, если значительную роль играют нетермические переходы. Для выполнения этого условия в одномерной модели необходимо, чтобы эффективная константа скорости была достаточно велика $k_{ef} \sim 1/\tau$. В двумерной модели – эффективная константа скорости должна быть ограничена неравенствами $1/\tau_1 > k_{ef} > 1/\tau_2$.

Для одно- и двумерных моделей предсказываются разные знаки спектрального эффекта в области малой экзотермичности реакции, а именно отрицательный для одномерной модели и положительный для двумерной. Положительный спектральный эффект сохраняется и в моделях большей размерности. Положительный спектральный эффект может наблюдаться лишь при условии, что вероятность перехода в результате прохождения волнового пакета через линию пересечения термов не очень велика. Если реакция заканчивается на этом этапе, то будет наблюдаться отрицательный спектральный эффект. Так как с ростом величины Δ вероятность нетермического перехода выходит на насыщение [21], и это значение в области малой экзотермичности оказывается заметно меньше единицы, то положительный спектральный эффект сохраняется во всей области значений Δ.

В настоящее время имеется лишь одна публикация, в которой приведены данные об измерении спектрального эффекта в ДАК, состоящем из

1,2,4-триметоксибензола и пиромеллитового диангидрида, растворенных в валеронитриле [25]. Измерения показали, что при увеличении длины волны возбуждающего импульса от 400 нм до 550 нм время жизни возбужденного состояния (есть основания предполагать, что оно обусловлено рекомбинацией заряда) уменьшается от 1 пс до 680 фс. Энергия Гиббса для данной реакции составляет $\Delta G = -1.7$ эВ и реакция, несомненно, попадает в инвертированную маркусовскую область, в которой теория предсказывает отрицательный спектральный эффект, близкий по величине к найденному в данных экспериментах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32275).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kobayashi T., Takagi Y., Kandori H. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 180. P. 416.
2. *Akesson E., Walker G.C., Barbara P.F.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 4188.
3. *Seel M., Engleitner S., Zinth W.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 275. P. 363.
4. *Wynne K., Reid G.D., Hochstrasser R.M.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 2287.
5. *Rubtsov I.V., Yoshihara K.* // J. Phys. Chem. 1997. V. A101. P. 6138.
6. *Wolfseder B., Seidner L., Domcke W. et al.* // Chem. Phys. 1998. V. 233. P. 323.
7. *Xu Q.-H., Scholes G.D., Yang M., Fleming G.R.* // J. Phys. Chem. 1999. V. A103. P. 10 348.
8. *Nicolet O., Vauthey E.* // Ibid. 2002. V. A106. P. 5553.
9. *Бахшиев Н.Г.* // Оптика и спектр. 1964. Т. 16. С. 821.
10. *Hizhnyakov V., Tekhver I.Yu.* // Phys. Status Solidi. 1967. Т. 21. С. 75.
11. *Мазуренко Ю.Т., Бахшиев Н.Г.* // Оптика и спектр. 1970. Т. 28. С. 905.
12. *Зусман Л.Д., Гельман А.Б.* // Там же. 1982. Т. 53. С. 248.
13. *Bagchi B., Oxtoby D.W., Fleming G.R.* // Chem. Phys. 1984. V. 86. P. 25.
14. *Van der Zwan G., Hynes J.T.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 4181.
15. *Loring R.F., Yan Y.J., Mukamel S.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 5840.
16. *Tachiya M., Murata S.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 2434.
17. *Coalson R.D., Evans D.G., Nitzan A.* //J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 436.
18. *Cho M., Silbey R.J.* // Ibid. 1995. V. 103. P. 595.
19. *Domcke W., Stock G.* // Adv. Chem. Phys. 1997. V. 100. P. 1.
20. *Jean J.M.* // J. Phys. Chem. 1998. V. A102. P. 709.
21. *Ivanov A.I., Potovoi V.V.* // Chem. Phys. 1999. V. 247. P. 245.
22. *Bagchi B., Gayathri N.* // Adv. Chem. Phys. 1999. V. 107. P. 1.
23. *Саркисов О.М., Петрухин А.Н., Гостев Ф.Е., Титов А.А.* // Квантовая электроника. 2001. Т. 31. С. 483.
24. *Ivanov A.I., Belikeev F.N., Fedunov R.G., Vauthey E.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 372. P. 73.
25. *Morandeira A., Furstenberg A., Nicolet O. et al.* // Chimia. 2002. V. 12. P. 690.
26. *Zusman L.D.* // Chem. Phys. 1980. V. 49. P. 295.
27. *Герман Э.Д., Кузнецов А.М.* // Итоги науки и техники. Кинетика. Катализ. М.: ВИНИТИ, 1990. Т. 20. С. 150.
28. *Бережковский А.М., Зицерман В.Ю.* // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 9. С. 106.
29. *Bicout D.J., Szabo A.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 109. P. 2325.
30. *Овчинников А.А., Овчинникова М.Я.* // ЖЭТФ. 1969. Т. 56. С. 1278.
31. *Garg S.K., Smyth C.P.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 1094.
32. *Zusman L.D.* // Chem. Phys. 1988. V. 119. P. 51.
33. *Mukamel S.* Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy. N. Y.: Oxford university press, 1995.
34. *Barzykin A.V., Frantsuzov P.A., Seki K., Tachiya M.* // Adv. Chem. Phys. 2002. V. 123. P. 511.
35. *Shushin A.I.* // Chem. Phys. 1981. V. 60. P. 149.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1456–1460

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422.25:(547.02+547.258.11)

ПРЕЦИЗИОННЫЙ ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

© 2004 г. В. А. Рознятовский*, Ю. А. Устынюк*, А. Х. Воробьев, Н. Н. Землянский***, И. В. Борисова*****

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Центр магнитной томографии и спектроскопии*

E-mail: vit.rozn@nmr.chem.msu.su

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

E-mail: ustynyuk@nmr.chem.msu.su

****Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва*

E-mail: zemlyan@mail.cnt.ru

Поступила в редакцию 17.11.2003 г.

Измерены спектры ЯМР ^{13}C и ЯМР ^{1}H пяти оловоорганических соединений. Проведен итерационный анализ полной формы линий в них с коррекцией остаточной неоднородности поля и фазовых искажений. Показано, что соотношение сигнал/шум (S/N) является главным фактором, определяющим точность и воспроизводимость результатов изотопного анализа; при использовании спектров ЯМР ^{13}C с $S/N \geq 10000$ достигается точность не хуже 0.05%, достаточная для изучения изотопных эффектов в реакциях оловоорганических соединений, но она понижается до 0.5–1% при $S/N \approx 150$. Установлено, что изотопные сдвиги ядер ^{13}C, обусловленные разностью масс изотопов олова, очень малы (~0.033 ppb на единицу массы) и положительны; геминальный изотопный сдвиг ^{13}C в спектре тетраэтилолова отрицателен. Выявлено заметное влияние эффекта радиационного затухания на точность определения изотопного состава по спектрам ЯМР ^{1}H.

Спектроскопия ЯМР высокого разрешения широко и успешно используется для изотопного анализа соединений различных классов наряду с изотопной масс-спектрометрией [1, 2]. Прямому наблюдению в ЯМР доступны только ядра, обладающие магнитным моментом, что несколько сужает круг решаемых задач. Однако это ограничение вполне компенсируется очевидным и очень существенным преимуществом. Изотопная масс-спектрометрия позволяет легко определить брутто-содержание любого изотопа в соединении, но выявление селективности распределения изотопной метки по различным структурно неэквивалентным положениям в молекуле с помощью этого метода связано с проведением весьма трудоемкой постадийной химической деградации. Методом ЯМР такая задача решается достаточно просто, если удается получить хорошо разрешенные спектры с высоким соотношением сигнал/шум. Именно поэтому спектроскопия ЯМР столь эффективно применяется в изучении механизмов органических реакций с помощью молекул, избирательно меченных изотопами ^{13}C и ^{2}H [3]. Интересные возможности при этом открывает и ЯМР на природном содержании этих изотопов [2, 4–6].

При изучении элементоорганических соединений в дополнение к методу прямой регистрации спектров на ядрах магнитных изотопов элементов появляется возможность проводить изотопный анализ по спектрам ЯМР ^{1}H и ^{13}C, в которых как правило проявляются константы спин-спинового взаимодействия магнитных изотопов элементов с углеродом и протонами, а также изотопные сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C [7, 8]. При исследовании термодинамических и кинетических изотопных эффектов в химических реакциях наиболее ценную информацию содержат данные об изменении соотношения изотопов в молекуле в ходе процесса. При решении таких задач определяющее значение приобретает достижение высокой точности в определении этих соотношений.

Стандартные процедуры электронного интегрирования любого современного спектрометра ЯМР обеспечивают точность определения относительных интенсивностей неперекрывающихся сигналов спектра на уровне 1–2% при условии, что их интегральные интенсивности различаются не более чем на порядок. В том случае, если спектр содержит перекрывающиеся сигналы и сигналы, более сильно различающиеся по интенсивности, но при условии, что все линии спектра – синглеты, точность определения можно существенно улучшить (до 0.2–0.5%), используя метод анализа полной формы линии (деконвонволюцию) спектра. При этом спектральный контур аппроксимируется суммой линий лоренцевой фор-

мы, точные положения и интенсивности которых находятся итерацией [9].

Дальнейшее повышение точности ограничивается тем, что линии реального спектра никогда не имеют абсолютно правильной лоренцевой формы вследствие остаточной неоднородности магнитного поля, а также фазовых искажений [10]. Мы разработали итерационную программу анализа полной формы линии спектров, позволяющую эффективно проводить коррекцию этих факторов, что было продемонстрировано на примере анализа спектров ЯМР ^{2}H органических соединений на природном содержании этого изотопа [11]. В настоящей работе мы провели отработку методики измерений спектров ЯМР и анализа полученных результатов для высокоточного определения содержания изотопов олова в серии оловоорганических соединений с применением указанной программы. Такая методика представляет интерес для тестирования изотопного фракционирования в спин-селективных реакциях оловоорганических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C были измерены на спектрометре AVANCE-600 фирмы "Брукер" с рабочей частотой 600.13 МГц для протонов и 150.902 МГц для ядер углерода-13 на природном содержании этих изотопов при 30°C. Регистрация спектров осуществлялась в ампулах с внешним диаметром 5 мм на C/H-датчике при стабилизации резонансных условий по сигналу ^{2}D растворителя. Длительность 90°-ного импульса составляла 8 мкс для ядер ^{1}H и 10 мкс для ^{13}C. Для широкополосной развязки от протонов при регистрации спектров ЯМР ^{13}C применялась импульсная последовательность WALTZ-16. Запись спектров проводилась без вращения образца, поскольку это позволяет избежать появления боковых сигналов от вращения, интенсивность которых составляет ~1% по отношению к основному сигналу. Во всех случаях были получены спектры высокого качества с шириной линий на полувысоте меньше 0.5 Гц.

Использовались растворы соединений в бензоле-d_6 фирмы "Мерк" с содержанием дейтерия 99.9%, который применялся без дополнительной очистки. Регистрация спектров ЯМР ^{1}H проводилась для образцов, тщательно обезгаженных в вакууме путем многократного повторения процедуры замораживание – откачивание – размораживание. В этом случае концентрация веществ не превышала 1 мас. %, что позволяет в существенной степени понизить эффекты радиационного затухания, уменьшающие интенсивность сильных сигналов [12]. С этой же целью при накоплении использовался 12°-ный импульс (длительностью 1 мкс). При записи спектров ЯМР ^{13}C концентрации тетраметилолова, хлорида триметилолова и фенилтриметилолова составляли 30 об. %. Для дихлорида диметилолова использовался насыщенный раствор в бензоле-d_6. При измерении спектров ЯМР ^{13}C обезгаживание не является обязательным. Продажные препараты оловоорганических соединений фирмы "Олдридж" использовались без дополнительной очистки. Фенилтриметилолово было получено согласно [13] и очищено вакуумной перегонкой. Анализ полной формы линии в спектрах ЯМР и расчет процентного содержания изотопов ^{119}Sn, ^{117}Sn и ^{115}Sn проводились с помощью итерационной программы INSPECT2 [11]. Химические сдвиги измерены относительно сигнала растворителя и пересчитаны в δ-шкалу с использованием стандартных соотношений.

Таблица 1. Природное содержание изотопов олова в земной коре [1, 14]

M	*c*	*M*	*c*
112	0.97	118	24.22
114	0.66	119	8.59
115	0.34	120	32.58
116	14.54	122	4.63
117	7.68	124	5.79

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Олово имеет 10 изотопов (табл. 1), три из которых (^{115}Sn, ^{117}Sn и ^{119}Sn) имеют спин 1/2, а остальные не имеют спина. Гиромагнитные постоянные для всех трех изотопов отрицательны [14]. Спектры ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C тетраметилолова (**1**), хлористого триметилолова (**2**) и двухлористого диметилолова (**3**) содержат интенсивные синглеты, принадлежащие метильным группам изотопомеров, не содержащих магнитных изотопов, сопровождаемые тремя парами сателлитов, принадлежащих молекулам с магнитными изотопами ^{115}Sn, ^{117}Sn и ^{119}Sn. В спектрах ЯМР ^{1}H наблюдаются также сателлиты ^{13}C–^{1}H как для основного сигнала, так и для сигналов изотопомерных молекул, содержащих ^{117}Sn и ^{119}Sn. В качестве примера на рис. 1 представлен спектр ЯМР ^{1}H тетраметилолова. Его спектр ЯМР ^{13}C показан на рис. 2. Химические сдвиги и величины констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) для всех изученных веществ приведены в табл. 2 и 3. В спектре ЯМР ^{13}C тетраэтилолова отчетливо также проявляются сигналы изотопомера, содержащего ядра ^{13}C как в метиленовой, так и в метильной группах, имеющие вид дублетов с $^1J(^{13}C–^{13}C) = 33.1$ Гц. Их интенсивность равна 1.10 (0.06)% и соответствует ожидаемой 1.08% с точностью до ошибки определения.

Изотопные сдвиги ядер ^{13}C, непосредственно связанных с оловом, обусловленные различием

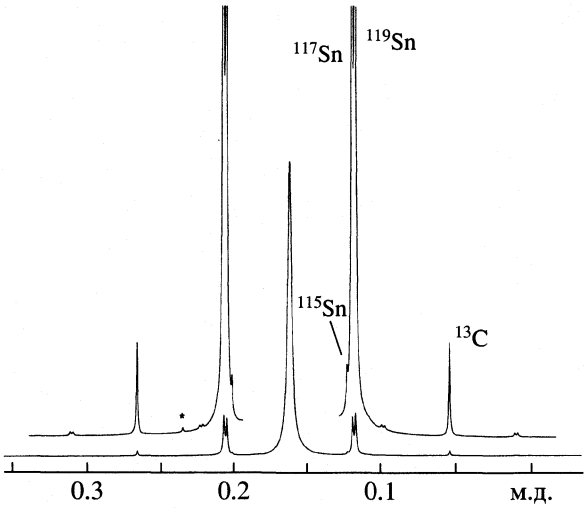


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{1}H тетраметилолова и резонансные сигналы изотопомеров, содержащих магнитные изотопы олова, записанные с десятикратным усилением; * – сигнал примеси.

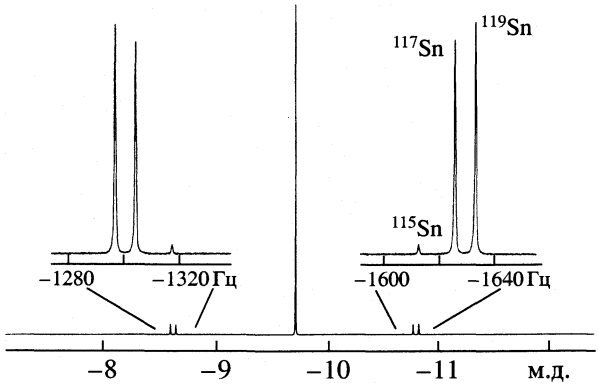


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C тетраметилолова и резонансные сигналы изотопомеров, содержащих магнитные изотопы олова, записанные с десятикратным усилением.

масс изотопов олова, в исследованных соединениях очень малы. При высоком соотношении сигнал/шум они лишь немного превышают ошибку измерения (табл. 2). Можно лишь утверждать, что они положительны и, по всей видимости, аддитивны. Для **1** изотопный сдвиг ^{13}C метильных групп составляет 0.02 Гц в сильное поле (0.033 ppb) на единицу массы. Однако геминальный изотопный сдвиг углерода метильной группы в молекуле тетраэтилолова (**4**) отрицателен, что ранее отмечалось для геминальных изотопных эффектов на других ядрах [8, 9]. На основании полученных данных не удается обнаружить какой-либо тенденции в изменении изотопных сдвигов от структуры. Резонансные сигналы от изотопомерных молекул, содержащих все немагнитные изотопы олова, в спектре ЯМР ^{13}C не разрешаются. Вследствие этого по таким спектрам можно количественно определять для каждого соединения лишь содержания каждого из магнитных изотопов по отношению к содержанию всех немагнитных изотопов.

В табл. 4 приведены результаты количественных определений таких соотношений. С учетом точности определений они хорошо согласуются с табулированными значениями (табл. 1) и практи-

Таблица 2. Химические сдвиги δ_C, константы спин-спинового взаимодействия $^{1}J_{(C-Sn)}$ и изотопные сдвиги Δ в спектрах ЯМР ^{13}C серии простых оловоорганических соединений

Соединение	δ_C, м.д.	M	$J_{(C-Sn)} \pm 0.02$ Гц	$\Delta \pm 0.03$ Гц
$(CH_3)_4Sn$ (**1**)	–9.71	119	336.41	
		117	321.48	0.03
		115	295.20	0.07
$(CH_3)_3SnCl$ (**2**)	–1.19	119	380.77	
		117	363.87	0.04
$(CH_3)_2SnCl_2$ (**3**)	5.33	119	478.21	
		117	457.03	0.07
$(C_2H_5)_4$ Sn (**4**)	–0.44 (CH_2)	119	319.51 (23.98)	
	10.86 (CH_3)	117	305.34 (22.92)	0.04 (–0.01)
		115	280.38 (21.03)	0.08 (–0.04)
C_6H_5 Sn $(CH_3)_3$ (**5**)	–10.07	119	348.27	
		117	332.80	0.03
		115	305.60	0.07

Примечание. Изотопные сдвиги измерены в Гц по отношению к положению сигнала изотопомера, содержащего ядро ^{119}Sn; КССВ и изотопные сдвиги через две связи приведены в скобках.

Таблица 3. Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия ($J_{(H-Sn)} \pm 0.02$ Гц) в спектрах ЯМР ^1H соединений **1** и **4**

M	$^2J_{(H-Sn)}$	$^2J_{(H-Sn)}$	$^3J_{(H-Sn)}$
	1, $\delta_H = 0.16$	**4**, $\delta_H = 0.90$ (CH_2)	**4**, $\delta_H = 1.29$ (CH_3)
119	54.11	49.25	68.98
117	51.64	47.23	65.91
115	47.44	43.40	60.44

чески не различаются для разных соединений. Полученные данные показывают, что высокое отношение сигнал/шум (S/N) в спектре является основным параметром, который определяет точность и воспроизводимость результатов. Если $S/N \geq 10000$ для самого интенсивного сигнала метильных углеродов изотопомеров с немагнитными ядрами олова (что соответствует $S/N \geq 330$ для его ^{119}Sn-сателлитов в спектре), то стандартные отклонения не превышают 0.05%, но они возрастают до 0.08% при $S/N \approx 500$ ($S/N \approx 150$ по ^{119}Sn-сателлитам) и до 0.6% при $S/N \approx 130$ ($S/N \approx 20$ по ^{119}Sn-сателлитам). Заметим, что в спектрах ЯМР ^{13}C соединений **2** и **3**, которые были записаны с относительно низкими значениями S/N (530 и 130 соответственно), не удается обнаружить сателлиты ^{13}C –^{115}Sn, которые полностью теряются в шумах.

Для проверки воспроизводимости результатов помимо спектров чистых тетраметилолова и фенилтриметилстаннана (**5**) был записан спектр их смеси в мольном соотношении 1 : 2. Результаты по изотопному составу для каждого из соединений, полученные для спектров индивидуальных веществ и для спектра их смеси совпадают с точностью до стандартного отклонения. Отличная воспроизводимость результатов также демонстрируется сравнением данных по изотопному составу для тетраэтилолова, полученных независимо при анализе сигналов метильных и метиленовых углеродов, хотя абсолютные интенсивности этих сигналов значимо различаются (отношение 1.12 : 1) вследствие разных значений эффектов Оверхаузера для метиленовой и метильной групп.

Спектроскопии ЯМР ^{13}C как метод анализа изотопного состава оловоорганических соединений имеет существенные преимущества перед ЯМР ^1H даже в том случае, если в молекуле имеются метильные группы при атоме олова, дающие синглетные сигналы в протонном спектре. Относительная чувствительность ЯМР ^1H в ~5000 раз выше, чем в ЯМР ^{13}C. Однако эффекты радиационного затухания, возникающие при регистрации мощных сигналов [12] и приводящие к небольшому изменению интенсивностей, которое не очень существенно при решении рутинных структурных задач, заставляют использовать при измерениях протонных спектров очень разбавленные растворы соединений и малые углы поворота вектора ядерной намагниченности, что резко снижает преимущество в чувствительности.

Кроме того, ЯМР ^1H имеет два еще более серьезных недостатка. Поскольку линия лоренцевой формы имеет длинные крылья, в 30 раз меньший, чем у углерода диапазон химических сдвигов ^1H приводит к гораздо более существенному перекрыванию линий в спектре (ср. рис. 1 и 2). В дополнение к этому в протонных спектрах проявляются также малые дальние КССВ ^{13}C–^1H, которые приводят к появлению "внутренних ^{13}C–^1H-сателлитов", лежащих на крыльях основного сигнала. Так, в спектре **1** (рис. 1) центральный сигнал, принадлежащий молекулам, не содержащим магнитных изотопов олова, в действительности представляет собою суперпозицию синглета от ^{12}C-изотопомеров и дублета от ^{13}C-изотопомеров, возникающего за счет спин-спинового взаимодействия ^{13}C–^1H через три связи C–Sn–C–H, попадающего в основание линии. Интенсивность этого дублета составляет 3.3% от основного сигнала. Такая суперпозиция резко усложняет анализ. В результате при определении изотопного состава **1** по спектру ЯМР ^1H (рис. 1) величины стандартных отклонений даже при высоком отношении сигнал/шум превышают 1%. При этом полученные

Таблица 4. Изотопный состав (%) серии простых оловоорганических соединений **1–5** по данным анализа методом ЯМР ^{13}C при различных значениях S/N

M	$c \pm 0.06$	$c' \pm 0.09$	$c'' \pm 0.8$	$c \pm 0.3$	$c \pm 0.6$	$c \pm 0.05$	$c'' \pm 0.05$	$c \pm 0.08$	$c' \pm 0.08$
	1, 10300 (330)	**1**, 1240 (72)	**1**	**2**, 510 (32)	**3**, 135 (18)	**4**, 11100 (470)	**4**, 14200 (800)	**5**, 2800 (150)	**5**, 2450 (130)
119	8.53	8.52	9.2	8.59	8.48	8.36	8.32	8.44	8.48
117	7.62	7.62	7.5	7.69	7.68	7.46	7.32	7.56	7.55
115	0.33	0.28	0.3			0.32	0.37	0.30	0.33

Примечание. В скобках приведены значения S/N для сателлита ^{119}Sn-изотопомера (см. текст).
Значения c' получены при анализе спектра раствора смеси $(CH_3)_4Sn$ и $C_6H_5Sn(CH_3)_3$; c'' – при анализе протонного спектра; c''' – при анализе сигнала CH_3.

относительные содержания всех магнитных изотопов по данным анализа спектров ЯМР H^1 оказываются завышенными (см. табл. 4), что является, по всей видимости, следствием эффекта радиационного затухания, занижающего интенсивность основного сигнала даже в том случае, когда концентрация вещества в растворе очень мала.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что спектроскопия ЯМР ^{13}C может быть с успехом использована для высокоточного анализа изотопного состава оловоорганических соединений. При высоких соотношениях сигнал/шум в спектрах с полной развязкой от протонов и при использовании итерационной программы INSPECT2 [11] достигаются точность и воспроизводимость в определении относительных содержаний магнитных изотопов на уровне 0.05–0.08%. Если сигналы в спектре имеют вид синглетов и точность определения изотопного состава на уровне 0.8–1% достаточна для решения задачи, то можно использовать также и ЯМР ^1H, но при этом следует работать с разбавленными растворами. Мы предполагаем далее использовать отработанную нами методику для изучения изотопных эффектов олова в различных химических реакциях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32652). Авторы выражают признательность А.Л. Бучаченко за постановку задачи, а также В.Л. Иванову и Н.М. Сергееву за полезные и стимулирующие дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сысоев А.А., Артаев Б.А., Кащеев В.В.* // Изотопная масс-спектрометрия. М.: Энергоиздат, 1993.
2. *Martin M.L., Martin G.J.* // NMR Basic Principles and Progress / Ed. by P. Diehl, E. Fluck, H. Guenter, R. Kosfeld, J. Seelig. 1991. V. 23. P. 1.
3. *Melander L., Saunders W.H.* // Reaction rates of isotope molecules. N.Y.: J. Wiley, 1980.
4. *Caer V., Trierweiler M., Martin G.J., Martin M.* // Anal. Chem. 1991. V. 63. P. 2306.
5. *Zhang B.L., Buddrus S., Trierweiler M., Martin G.J.* // J. Agric. Food Chem. 1998. V. 46. P. 1374.
6. *Brazier I.L.* // Forensinc Application of Mass Spectrometry. Boca Raton, Fl.: CRC Press Inc., 1995. P. 260.
7. *Hansen P.E.* // Progr. in NMR Spectroscopy. 1988. V. 20. P. 207.
8. *Forsyth D.A.* // Isot. Org. Chem. 1984. V. 6. P. 1.
9. *Martin Y.-L.* // J. Magn. Res. Ser A. 1994. V. 111. P. 1.
10. *Cremonini M.A., Tacconi D., Clementi V., Luchinat C.* // J. Agric. Food Chem. 1998. V. 46. P. 3943.
11. *Рознятовский В.А., Гердов С.М., Гришин Ю.К. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 3. С. 530.
12. *Szantay C., Demeter A.* // Concepts in Magnetic Resonance. 1999. V. 11(3). P. 121.
13. *Кочешков К.А., Землянский Н.Н., Шевердина Н.И., Панов Е.М.* // Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец. М.: Наука, 1968.
14. *Bovey F.A.* // Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. San Diego; N.Y.: Acad. Press, 1988.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1461–1468

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ И КОНФОРМАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗ

© 2004 г. **Ю. Г. Медведевских*, Л. И. Базыляк*, О. Б. Шибанова****

Национальная академия наук Украины,
Отделение физикохимии и технологии горючих ископаемых,
Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского, Львов
***Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва*
E-mail: vfh@org.lviv.net

Поступила в редакцию 02.04.2003 г.

Предложен термодинамический вывод изотермы адсорбции полимерных цепей на границе "жидкий раствор–твердое тело", который базируется на модели рыхлого и плотного адсорбционных слоев и учитывает наличие энергии Гельмгольца конформации полимерных цепей и ее изменение при адсорбции. Установлено, что в рыхлом слое, образованном практически недеформированными клубками Флори, изотерма адсорбции имеет типичный ленгмюровский вид. Получено, что в плотном слое сжатых и переплетенных между собой полимерных цепей изотерма адсорбции принимает вид модифицированного уравнения Ленгмюра с дробным показателем при концентрации макромолекул в растворе. Показано, что переход от одного вида изотермы адсорбции к другому реализуется как фазовый переход первого рода. По экспериментальным изотермам адсорбции статистического сополимера стирола и малеинового ангидрида оценены критические параметры этого перехода.

Адсорбция полимерных молекул на границе раздела фаз широко используется для улучшения свойств композитных материалов путем функционализации поверхности дисперсного наполнителя, стабилизации коллоидных систем и улучшения их реологического поведения [1, 2]. С точки зрения фундаментальной науки адсорбция макромолекул привлекает особое внимание разнообразием факторов, способных оказывать влияние на ее равновесную величину, среди которых немаловажное значение имеет конформация полимерных цепей в растворе и адсорбционном слое.

Согласно ранней модели адсорбции отдельной молекулы [3, 4], на поверхности адсорбента полимерные цепи, имеющие форму клубков в растворе, распрямляются и образуют плоский, хотя и "диффузный", т.е. с петлями и хвостами, монослой мономеров с толщиной h, значительно меньшей радиуса R_F клубка в растворе: $h \ll R_F$. Существенным аргументом в пользу этой модели является то, что она предполагает значительную энергию ленгмюровского взаимодействия активных центров адсорбента с большим числом звеньев цепи. Этой модели посвящено достаточно много теоретических работ, в том числе тех, в которых учитывается эффект взаимодействия полимерных цепей в адсорбционном слое [5–8].

Чтобы представить иную точку зрения, напомним, что радиус R_F полимерного клубка в растворе определяется через длину N цепи соотношением Флори [9], непосредственно вытекающим из статистики случайных блужданий без самопересечения [10]

$$R_F = aN^{\nu_F}, \quad (1)$$

в котором a – статистическая длина сегмента цепи Куна, а показатель ν_F Флори выражается через размерность d эвклидова пространства

$$\nu_F = 3/(d+2). \quad (2)$$

Величина, обратная показателю ν_F, является фрактальной размерностью D_F полимерной цепи. Для клубка в растворе: $d = 3$, $\nu_F = 3/5$, $D_F = 5/3$. Для зеркальной поверхности с $d = 2$ фрактальная размерность плоской адсорбированной полимерной цепи уменьшается до $D = 4/3$, что должно сопровождаться значительной потерей конформационной энтропии полимерной цепи [10].

Таким образом, вопрос о конформационном состоянии полимерной цепи в адсорбционном слое сводится к вопросу о том, что выгоднее с точки зрения энергии Гельмгольца: плоская ($h \ll R_F$) форма адсорбции, которой отвечает высокая энергия лэнгмюровского взаимодействия "адсорбат–адсорбент" и низкая конформационная энтропия адсорбированной полимерной цепи, или объемная ($h \approx 2R_F$) форма адсорбции, при которой потеря части энергии ленгмюровского взаимодействия может компенсироваться высокой конформационной энтропией.

Экспериментальный материал говорит в пользу объемной формы адсорбции полимерных це-

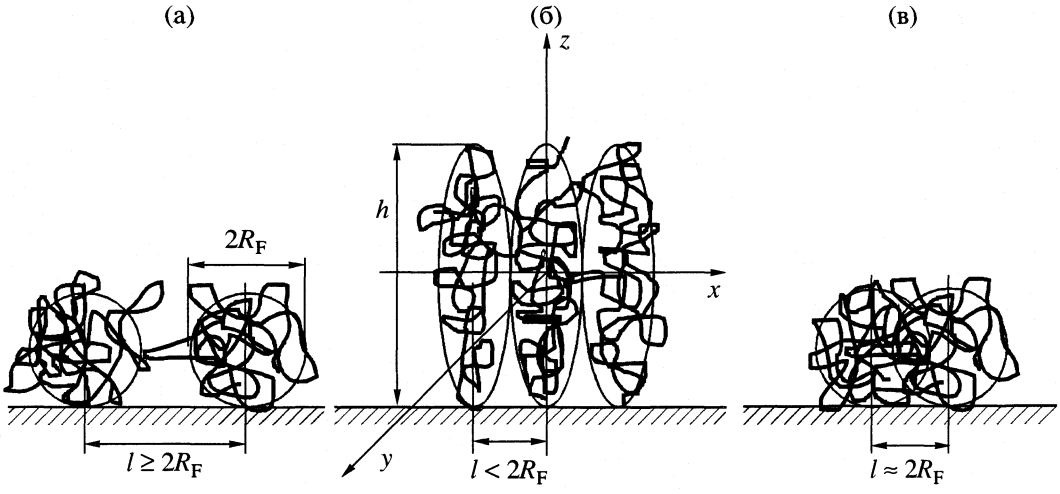


Рис. 1. Модели рыхлого (а) и плотного (б, в) адсорбционных слоев полимерных цепей.

пей. Наиболее важным аргументом является то, что измеренная различными методами, в том числе нейтронного отражения и нуль-элипсометрии, толщина h адсорбционного слоя близка к диаметру клубка Флори [11].

Эти и другие экспериментальные факты были подвергнуты теоретическому анализу методом самосогласованного поля и скейлинга [12–16]. Результаты анализа можно свести к следующей упрощенной модели: в рыхлом адсорбционном слое (расстояние между центрами адсорбированных молекул $l \geq 2R_F$) полимерная цепь находится практически в том же конформационном состоянии, что и в растворе, т. е. в виде клубка Флори, слегка деформированного в контакте с поверхностью (рис. 1а); в плотном адсорбционном слое ($l < 2\,R_F$) взаимодействие между адсорбированными цепями сжимает полимерные клубки в плоскости адсорбции и растягивает их в форме цепи блобов [15], цилиндров [12] или эллипсоидов вращения [17] (рис. 1б) по нормали к поверхности. Переход от одной формы адсорбции к другой вблизи $l \approx 2R_F$ реализуется по мнению [12] как фазовый переход первого рода.

Данная модель не учитывает, что взаимодействие полимерных цепей в плотном адсорбционном слое может приводить к их значительному перекрыванию, т.е. к переплетению цепей с образованием физической сетки, что больше соответствует конформационному состоянию полимерных цепей в расплаве. Этот вариант представлен схематически на рис. 1в.

Интересно отметить, что модель рыхлого и плотного адсорбционных слоев хорошо подтверждается экспериментальными данными по кинетике адсорбции разнообразных по природе и длине полимерных цепей, а также по числу и распределению в них функциональных групп [18–20]. Из этих работ следует, что кинетические кривые адсорбции полимерных цепей из разбавленных растворов состоят из двух участков: начального – быстрого и короткого с характеристическим временем $\sim 10^2$ с и конечного – медленного и длительного с характеристическим временем $\sim 10^3$ с. Их удалось [21, 22] описать простой моделью, в которой быстрым является процесс заполнения рыхлого слоя невзаимодействующих между собой адсорбированных полимерных цепей, а медленным – процесс заполнения плотного слоя с сильным взаимодействием полимерных цепей. Предложенная модель позволила оценить кинетические постоянные быстрого и медленного процесса, а также емкость рыхлого и плотного слоев: емкость рыхлого слоя соответствует полному заполнению поверхности недеформированными клубками с радиусом R_F; емкость плотного слоя в 6–7 раз выше емкости рыхлого.

В [18–22] отмечено, что кинетические постоянные быстрого и медленного процессов, емкость рыхлого и плотного адсорбционных слоев практически, т.е. в пределах погрешности измерений, не зависит от природы, числа и способа размещения функциональных групп в полимерной цепи, но значительно от ее длины и, следовательно, ее конформационного состояния.

Модель рыхлого и плотного адсорбционных слоев полимерных цепей может опереться на значительный экспериментальный материал; она достаточно подробно проанализирована методами самосогласованного поля и скейлинга, но не получила своего термодинамического развития для описания изотермы адсорбции. В данной работе предлагается восполнить этот пробел.

ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

В работе [22] методом нуль-эллипсометрии получен достаточно строгий экспериментальный материал по равновесной адсорбции статистического сополимера стирола с малеиновым ангидридом (стиромаль, СМ) из разбавленных растворов на зеркальной поверхности оксида кремния. Установлено, что равновесные величины A адсорбции в плотном адсорбционном слое удовлетворительно описываются уравнением

$$A = A_0 K_{exp} c^{2/3}/(1 + K_{exp} c^{2/3}), \quad (3)$$

где A_0 – емкость плотного адсорбционного слоя, c – концентрация полимера в растворе, K_{exp} – экспериментальная постоянная по типу адсорбционного коэффициента в уравнении изотермы адсорбции Ленгмюра.

Показатель 2/3 найден эмпирически, значения A_0 и K_{exp} рассчитаны по экспериментальным данным оптимизационными методами. Результаты расчетов для четырех изотерм адсорбции представлены в табл. 1.

Как эмпирическое, уравнение изотермы типа (3) было предложено и апробировано ранее [23] на широком экспериментальном материале по адсорбции газов в форме

$$A = A_0 K(p/p_s)^\gamma/(1 + K(p/p_s)^\gamma), \quad (4)$$

где p/p_s – относительное давление пара.

Теоретически оно получено в модели неоднородной поверхности с использованием экспоненциальной функции распределения Лапласа [24, 25]. Здесь при выводе (3) использован иной подход.

Равновесный процесс адсорбции полимерных цепей опишем в квазихимическом ячеечном приближении

$$P + (ZS) = (ZP) + S, \quad (5)$$

где P – полимер в растворе, (ZS) – совокупность центров адсорбента и молекул растворителя в свободной от полимера ячейке, а (ZP) – полимерная цепь в ячейке; S – совокупность молекул растворителя, вытесняемых из ячейки полимерной цепью.

Химические потенциалы μ_i участников квазихимического равновесия (5) запишем в идеальной форме, но с учетом энергии Гиббса F_C конформационного состояния полимерной цепи

$$\mu_P = \mu_P^\circ + kT\ln x + F_{CS}, \quad (6)$$

$$\mu_{ZS} = \mu_{ZS}^\circ + kT\ln(1 - y), \quad (7)$$

$$\mu_{ZP} = \mu_{ZP}^\circ + kT\ln y + F_{CA}, \quad (8)$$

$$\mu_S \approx \mu_S^\circ, \quad (9)$$

Таблица 1. Параметры уравнения (3) для адсорбции СМ из ацетона на оксиде кремния при $\gamma = 2/3$

Образец	M_w, кг/моль	$A_0 \times 10^9$, моль/м^2	K_{exp}
СМ-1	1.6	2700	67.2
СМ-2	16	250	53.5
СМ-3	40	87	25.3
СМ-4	100	32.5	9.6

Примечание. K_{exp} определена при стандартной концентрации полимера в растворе 1мг/мл.

где x – мольная доля полимера в растворе, y – доля занятых полимером, $(1 - y)$ – доля свободных ячеек; F_{CS} и F_{CA} – энергии Гельмгольца конформации полимерных цепей в растворе и адсорбционном слое соответственно.

По условию квазихимического равновесия ($\sum \nu_i \mu_I = 0$ ($\nu_I = \pm 1$ – стехиометрические коэффициенты) находим

$$kT\ln\frac{y}{1-y} + \Delta F_C = -\Delta\mu^\circ + kT\ln x, \quad (10)$$

где

$$\Delta F_C = F_{CA} - F_{CS}, \quad (11)$$

$$\Delta\mu^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ. \quad (12)$$

Рыхлый адсорбционный слой можно охарактеризовать двумя факторами. Во-первых, в нем отсутствует взаимодействие между полимерными цепями, поэтому изменение энергии Гельмгольца конформации ΔF_C постоянно, т.е. не зависит от состава рыхлого адсорбционного слоя

$$\Delta F_C = \Delta F_C^\circ = \text{const}. \quad (13)$$

Во-вторых, емкость рыхлого слоя соответствует предельному заполнению поверхности практически недеформированными клубками радиуса R_F. Обозначим эту емкость через

$$A_F = 1/\pi R_F^2, \quad (14)$$

тогда

$$y = A/A_F. \quad (15)$$

Уравнение изотермы адсорбции в рыхлом слое принимает вид

$$kT\ln\frac{A/A_F}{1 - A/A_F} + \Delta F_C^\circ = -\Delta\mu^\circ + kT\ln x \quad (16)$$

при $A < A_F$.

Плотный адсорбционный слой характеризуется прежде всего взаимодействием полимерных

цепей друг с другом, поэтому изменение энергии Гельмгольца конформации ΔF_C является функцией состава или степени заполнения плотного слоя. Представим ΔF_C в виде

$$\Delta F_C = \Delta F_C^\circ + \Delta F_{CV}, \quad (17)$$

где ΔF_{CV} по смыслу (17) определяет вклад взаимодействия цепей в общее изменение энергии Гельмгольца конформации полимерных цепей.

Емкость плотного слоя обозначим через A_0, тогда $y = A/A_0$. Следовательно, уравнение изотермы адсорбции для плотного слоя можно записать в виде

$$kT\ln\frac{A/A_0}{1-A/A_0} + \Delta F_C^\circ + \Delta F_{CV} = -\Delta\mu^\circ + kT\ln x \quad (18)$$

$$\text{при } A \geq A_F.$$

По определению $\Delta\mu^\circ$ и ΔF_C° не зависят от величины адсорбции, поэтому объединим их как стандартную энергию Гельмгольца ΔF_L° адсорбции ленгмюровского типа

$$\Delta F_L^\circ = \Delta\mu^\circ + \Delta F_C^\circ. \quad (19)$$

Ей можно поставить в соответствие константу равновесия ленгмюровского типа

$$K_L = \exp(-\Delta F_L^\circ/kT). \quad (20)$$

Для упрощения записи введем также безразмерный параметр

$$H = K_L x. \quad (21)$$

С учетом (19)–(21) изотермы адсорбции в рыхлом (16) и плотном (18) слоях примут вид

$$kT\ln\frac{A/A_F}{1-A/A_F} = kT\ln H \text{ при } A < A_F, \quad (22)$$

$$kT\ln\frac{A/A_0}{1-A/A_0} + \Delta F_{CV} = kT\ln H \text{ при } A \geq A_F. \quad (23)$$

Более простую запись получим, введя безразмерные параметры

$$U = A/A_F, \quad U_0 = A_0/A_F. \quad (24)$$

Тогда вместо (22) и (23) имеем

$$kT\ln\frac{U}{1-U} = kT\ln H \text{ при } U < 1, \quad (25)$$

$$kT\ln\frac{U}{U_0-U} + \Delta F_{CV} = kT\ln H \text{ при } U \geq 1. \quad (26)$$

Согласно принятой модели при $U = 1$ имеем $\Delta F_{CV} = 0$. Это состояние реализуется при некоторой критической величине адсорбционного потенциала $H_{кр}$. Из (26) в этом случае следует

$$kT\ln\frac{1}{U_0-1} = kT\ln H_{кр}. \quad (27)$$

При том же критическом адсорбционном потенциале $H_{кр}$ значение U для рыхлого слоя может быть только < 1. Обозначив эту величину через $U_{кр}$, для рыхлого слоя согласно (25) имеем

$$kT\ln\frac{U_{кр}}{1-U_{кр}} = kT\ln H_{кр}. \quad (28)$$

Таким образом, согласование двух изотерм адсорбции (25) и (26) при $H_{кр}$, которому соответствует критическая концентрация $x_{кр}$ полимера в растворе ($x_{кр} = H_{кр}/K_L$), происходит при двух величинах адсорбции: $U = U_{кр} < 1$ в рыхлом слое и $U = 1$ в плотном слое. Поскольку этот скачок состава происходит при постоянном адсорбционном потенциале $H_{кр}$, он является фазовым переходом первого рода.

Из уравнений (27) и (28) следуют связи:

$$H_{кр} = \frac{1}{U_0-1} = \frac{U_{кр}}{1-U_{кр}}, \quad (29)$$

$$U_0U_{кр} = 1, \quad A_0A_{кр}/A_F^2 = 1. \quad (30)$$

Определение критических параметров фазового перехода позволяет более строго записать условие выполнимости изотерм адсорбции (25) и (26)

$$kT\ln\frac{U}{1-U} = kT\ln H \text{ при } U \leq U_{кр}, H \leq H_{кр}, \quad (31)$$

$$kT\ln\frac{U}{U_0-U} + \Delta F_{CV} = kT\ln H \quad (32)$$

$$\text{при } U \geq 1, H \geq H_{кр}.$$

Рассмотрим далее (32), согласно которому в плотном слое адсорбционный потенциал $kT\ln H$ частично "расходуется" на работу изменения состава адсорбционного слоя (первое слагаемое в левой части (32)), частично – на работу изменения конформационного состояния полимерных цепей при их взаимодействии, представленную величиной ΔF_{CV}. Их сумма является линейной функцией адсорбционного потенциала $kT\ln H$, поэтому можно допустить в соответствии с принципом линейности энергий Гельмгольца, что и каждое слагаемое в левой части (32) также является линейной функцией $kT\ln H$. Например,

$$kT\ln\frac{U}{U_0-U} = B + \gamma kT\ln H, \quad (33)$$

$$\Delta F_{CV} = -B + (1-\gamma)kT\ln H, \quad (34)$$

что удовлетворяет исходному уравнению (32) при $0 < \gamma < 1$. Постоянную B находим из условия: $\Delta F_{CV} = 0$ при $H = H_{кр}$. Таким образом,

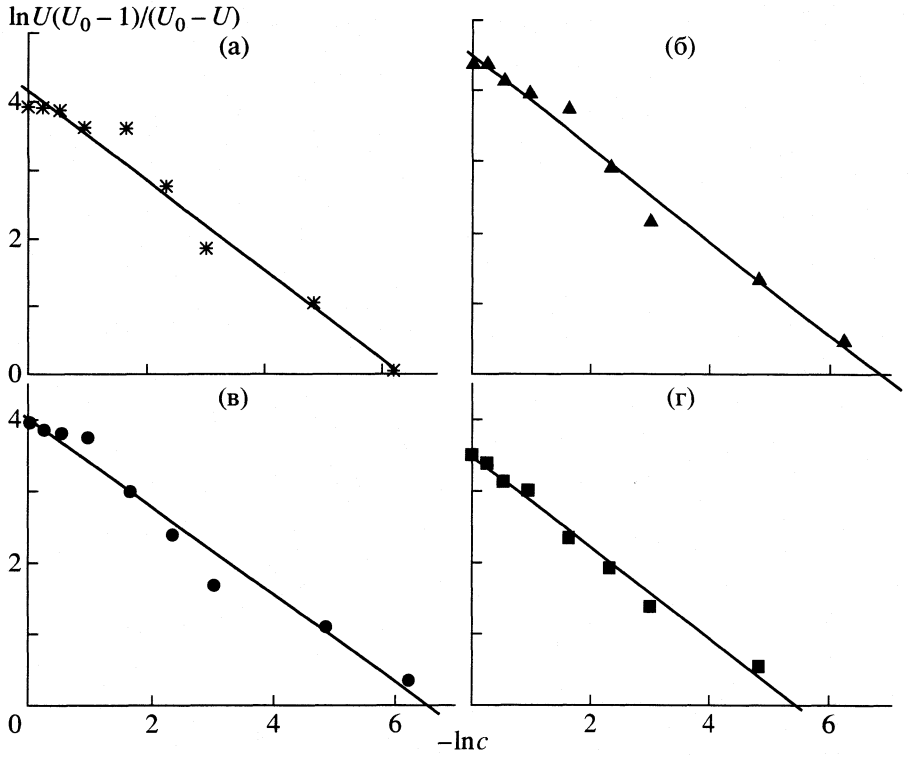


Рис. 2. Интерпретация экспериментальных данных [22] по равновесной адсорбции СМ на оксиде кремния в координатах уравнения (41): а) СМ-1, б) СМ-2, в) СМ-3, г) СМ-4.

$$B = (1-\gamma)kT\ln H_{кр}, \qquad (35)$$

что позволяет переписать (33) и (34) в виде

$$kT\ln\frac{U}{U_0-U} = kT\ln H_{кр} + \gamma kT\ln H/H_{кр}, \qquad (36)$$

$$\Delta F_{CV} = (1-\gamma)kT\ln H/H_{кр}. \qquad (37)$$

Решая (36) относительно U, получим уравнение изотермы адсорбции в плотном слое в явной форме

$$U = U_0 H_{кр}(H/H_{кр})^{\gamma}/[1 + H_{кр}(H/H_{кр})^{\gamma}]. \qquad (38)$$

Так как $H/H_{кр} = x/x_{кр} = c/c_{кр}$, где c [мг/мл] – массово-объемная концентрация полимера в растворе, чаще всего используемая на практике, можем также записать

$$A = A_0 H_{кр}(c/c_{кр})^{\gamma}/[1 + H_{кр}(c/c_{кр})^{\gamma}]. \qquad (39)$$

Это уравнение по форме согласуется с экспериментально установленным (3) при $\gamma = 2/3$ и связи

$$K_{exp} = H_{кр}/c_{кр}^{\gamma}. \qquad (40)$$

Для экспериментальной оценки параметров γ и $c_{кр}$ можно воспользоваться другой формой (36) с учетом (29)

$$\ln\frac{U(U_0-1)}{U_0-U} = -\gamma\ln c_{кр} + \gamma\ln c, \qquad (41)$$

если принять, что значения $U_0 = A_0/A_F$ достаточно хорошо определяются по плато на изотермах адсорбции.

Как видно из рис. 2, экспериментальные данные [22] действительно линеаризируются в координатах уравнения (41), что позволило получить численные оценки $c_{кр}$ и γ, а по ним, используя (29) и (30), значения $H_{кр}$, $U_{кр}$ и K_L. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Найденные оценки γ в пределах погрешности измерения близки к 2/3. Если принять это значение $\gamma = 2/3$, то из сопоставления (36) и (37) следует очень интересная связь

$$\Delta F_{CV} = \frac{1}{2}kT\ln\frac{U(U_0-1)}{U_0-U} \qquad (42)$$

или с учетом (29)

$$\Delta F_{CV} = \frac{1}{2}kT\ln\frac{U}{U_0-U} - \frac{1}{2}kT\ln\frac{U_{кр}}{1-U_{кр}}. \qquad (43)$$

Согласно (43) работа изменения конформационного состояния полимерных цепей в плотном слое равна половине работы изменения его состава за вычетом также половины работы образования рыхлого слоя критического состава.

Таблица 2. Расчетные по экспериментальным данным параметры адсорбции стиромаля из ацетона на оксиде кремния в плотном слое

M_w, кг/моль	$A_F \times 10^9$, моль/м^2	$U_0 = A_0/A_F$	$C_{кр} \times 10^3$, мг/мл	γ	$x_{кр} \times 10^9$	$H_{кр}$	$K_L \times 10^{-7}$
1.6	550	4.9	1.7	0.64 ± 0.03	78.0	0.25	0.3
16	35	7.1	1.0	0.64 ± 0.04	4.7	0.16	3.4
40	11.5	7.6	1.4	0.65 ± 0.03	2.6	0.15	5.8
100	3.8	8.5	4.1	0.66 ± 0.04	3.0	0.13	4.4

Примечание. При расчете A_F принято a = 0.186 нм, M мономера 100г/моль.

КОНФОРМАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В ПЛОТНОМ АДСОРБЦИОННОМ СЛОЕ

Соотношение (42) позволяет по экспериментально найденным значениям U_0 рассчитать ΔF_{CV} как функцию относительной величины адсорбции U. Результаты расчетов приведены на рис. 3.

Сопоставим с этой оценкой ΔF_{CV} работу или изменение энергии Гельмгольца ΔF_{def} деформации клубка Флори в эллипсоид вращения, представляющий один из вариантов конформационного состояния полимерной цепи в плотном слое, как это показано на рис. 1б. Согласно статистике случайных блужданий без самопересечения для трехмерного пространства ΔF_{def} определяется выражением [10]

$$\Delta F_{def} = \frac{5}{6} kTN^{1/5}(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3), \qquad (44)$$

в котором λ_i – относительные деформации клубка Флори по i-м направлениям трехмерного пространства, равные отношению полуосей эллипсоида к радиусу R_F клубка Флори. Относительные деформации не произвольны и связаны соотношением [10]

$$\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 = 3/\lambda_x\lambda_y\lambda_z. \qquad (45)$$

Если принять за ось z направление по нормали к поверхности, то для эллипсоида вращения в плоскости, параллельной поверхности, имеем $\lambda_x = \lambda_y$. Тогда

$$2\lambda_x^2 + \lambda_z^2 = 3/\lambda_x^2\lambda_z. \qquad (46)$$

Из определения относительной величины адсорбции U следует $U = 1/\lambda_x^2$. Следовательно (46), можно переписать через параметр U

$$2/U + \lambda_z^2 = 3U/\lambda_z. \qquad (47)$$

Таким образом, задавая относительные величины адсорбции U из уравнения связи (47) можно рассчитать $\lambda_z = h/2R_F$, т.е. относительную толщину адсорбционного слоя, а затем по уравнению (44) энергию Гельмгольца ΔF_{def} деформации клубка Флори. Результаты расчетов в виде зависимости ΔF_{def} и $\lambda_z = h/2R_F$ от относительной величины адсорбции представлены на рис. 4 и 5. Сопоставление экспериментальных значений ΔF_{CV} с расчетными ΔF_{def} (см. рис. 3 и 4) показывает, что ΔF_{def} на порядок больше ΔF_{CV} и это различие проявляется сразу же при заполнении плотного слоя. Не согласуются с экспериментальными данными ($h \approx 2R_F$) и расчетные значения $\lambda_z = h/2R_F$, представленные на рис. 5. Все это указывает на то, что модель конформационного состояния полимерных цепей в плотном слое в виде (рис. 1б) сжатых в плоскости адсорбции и сильно вытянутых по нормали к ней эллипсоидов вращения не согласуется с экспериментальными данными. Следовательно, наиболее вероятным является конформационное состояние переплетенных между собой полимерных цепей, подобное или близкое к конформационному состоянию полимерных цепей в расплаве (рис. 1в). В этом случае в величину ΔF_{CV} входит не только $\Delta F_{def} > 0$, но и свободная энергия Гельмгольца $\Delta F_S < 0$ переплетения или смешения полимерных цепей.

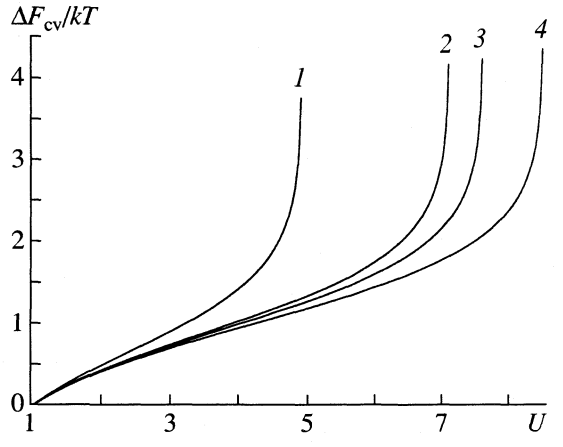


Рис. 3. Изменение энергии Гельмгольца конформации полимерных цепей СМ в плотном слое от величины относительной адсорбции. Расчет по уравнению (42): *1* – СМ-1, *2* – СМ-2, *3* – СМ-3, *4* – СМ-4.

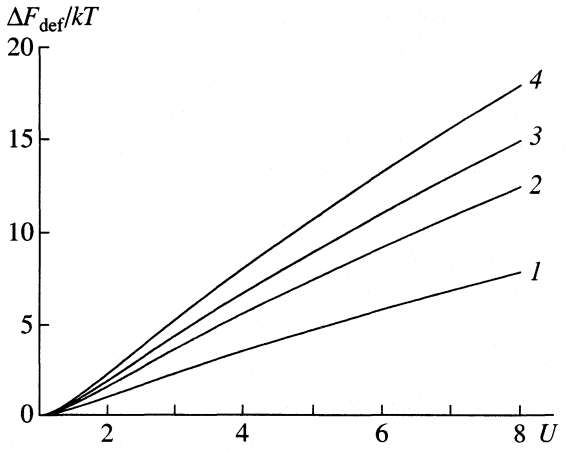


Рис. 4. Изменение энергии Гельмгольца деформации полимерных цепей в модели (рис. 1б) вытянутых эллипсоидов вращения в зависимости от относительной величины адсорбции. Расчет по уравнению (44). Обозначения см. рис. 3.

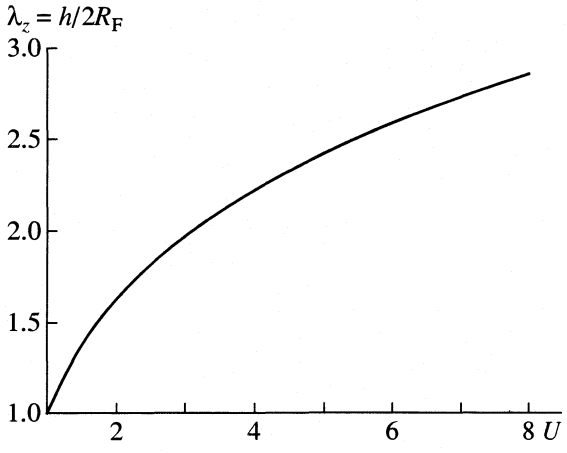


Рис. 5. Изменение относительной толщины плотного адсорбционного слоя в зависимости от относительной величины адсорбции. Расчет по уравнению (47).

СТАНДАРТНАЯ ЭНТРОПИЯ АДСОРБЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

Высокие ~10^7 (см. табл. 2) значения констант адсорбционного равновесия K_L ленгмюровского типа вполне соответствуют хорошо известной поверхностной активности полимерных цепей в разбавленных растворах. Им отвечают и высокие отрицательные (~40 кДж/моль) значения стандартной энергии Гельмгольца ΔF_L° адсорбции ленгмюровского типа: $\Delta F_L^\circ = -RT\ln K_L$. Из термодинамического соотношения $\Delta F_L^\circ = \Delta E_L^\circ - T\Delta S_L^\circ$, где ΔE_L° и ΔS_L° – стандартные теплота и энтропия адсорбции ленгмюровского типа, следует, что при обычном допущении, что энтропия адсорбции полимерных цепей отрицательна, $\Delta S_L^\circ < 0$, должно выполняться соотношение $|\Delta E_L^\circ| > |\Delta F_L^\circ|$. Иначе, теплота адсорбции должна быть больше 40 кДж/моль и должна заметно влиять на температурную зависимость адсорбции. Однако многочисленные экспериментальные данные показывают слабую зависимость величины адсорбции полимерных цепей от температуры. Учитывая погрешность измерений, можно предположить, что $|\Delta E_L^\circ|$ не превышает 10 кДж/моль. Но тогда нужно признать, что стандартная энтропия адсорбции положительна, $\Delta S_L^\circ > 0$, а ее величина ~ 170 Дж/(моль К).

Стандартная энтропия адсорбции ΔS_L° определяется по форме (19), т.е.

$$\Delta S_L^\circ = \Delta S^\circ + \Delta S_C^\circ,$$

где $\Delta S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ$ – алгебраическая сумма стандартных энтропий участников квазихимического равновесия (5). Тогда можно записать

$$\Delta S_L^\circ = S_S^\circ + S_{ZP}^\circ - S_{ZS}^\circ - S_P^\circ + \Delta S_C^\circ.$$

Таким образом, вывод о том, что $\Delta S_L^\circ > 0$, является непривычным, но возможным, если рост энтропии при вытеснении растворителя из адсорбционного слоя в раствор по абсолютной величине превышает соответствующее уменьшение энтропии при адсорбции полимерных цепей: $S_S^\circ - S_{ZS}^\circ > > |S_{ZP}^\circ - S_P^\circ + \Delta S_C^\circ|$. Малость значения $|S_{ZP}^\circ - S_P^\circ + \Delta S_C^\circ|$ вполне согласуется с моделью рыхлого адсорбционного слоя, в котором конформация полимерной цепи близка к ее конформации в растворе.

Отметим также, что сделанное заключение о том, что теплота ΔE_L° адсорбции полимерных цепей мала, а энтропия ΔS_L° адсорбции положительна, хорошо согласуется с уже упомянутым выше экспериментальным фактом: как кинетические, так и равновесные характеристики адсорбции полимерных цепей слабо зависят от числа, природы и порядка размещения функциональных групп в полимерной цепи.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке УНТЦ (код проекта № 1447), а также "Volskwagen Foundation" в рамках проекта № I/70 808.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polymeric Stabilization of Colloid Dispersions / Ed. by Napper D.H. L.: Acad. Press, 1983.
2. *Флир Г., Ликлема Я.* // Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир, 1986. С. 182–260.
3. *De Gennes P.G.* // Macromolecules. 1981. V. 14. P. 1637.
4. *Klein J., Pincus P.* // Ibid. 1982. V. 15. P. 1129.
5. *Hoeve C.A.J.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 1505.
6. *Silberberg A.* // Ibid. 1968. V. 48. P. 2835.
7. *Roe R.J.* // Ibid. 1974. V. 60. P. 4192.
8. *Scheutjens J.M., Fleer G.J.* // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 178.
9. *Flory P.* // Principles of Polymeric Chem. Ithaka, N. Y.: Cornell Univ. Press, 1971. Chapter XII.
10. *Medvedevskikh Yu.G.* // Condensed Matter Physics. 2001. V. 4. № 2 (26). P. 209.
11. *Taunton H.J., Toprakcioglu C., Fetters L.J., Klein J.* // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 571.
12. *Alexander S.* // Le J. de Physique.1977. V. 38. P. 983.
13. *Marques C.M., Joanny J.F.* // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 1454.
14. *Ligoure C., Leibler L.* // Le J. de Physique. 1990. V. 51. P. 1313.
15. *De Gennes P.G.* // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 1069.
16. *Milner S.T., Witten T.A., Cates M.E.* // Ibid. 1988. V. 21. P. 2610.
17. *Jones R.A.L., Norton L.J., Shull K.L. et al.* // Ibid. 1992. V. 25. P. 2359.
18. *Motschman H., Stamm M., Toprakcioglue G.* // Ibid. 1991. V. 24. P. 3681.
19. *Siqueira D.F., Pitsikalis M., Hadjichristidis N., Stamm M.* // Langmuir. 1996. V. 12. P. 1631.
20. *Siqueira D.F., Breiner U., Stadler R., Stamm M.* // Ibid. 1995. V. 11. P. 1680.
21. *Shybanova O., Voronov S., Bednarska O. et al.* // Macromol. Symp. 2001. V. 164. P. 211.
22. *Шибанова О.Б., Медведевских Ю.Г., Воронов С.А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2001. Т. 43. № 11. С. 1964.
23. *Кисаров В.М.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 4. С. 1037.
24. *Медведевских Ю.Г., Кучер Р.В.* // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. № 1. С. 29.
25. *Медведевских Ю.Г., Берлин Ар.А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 511.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1469–1474

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.422:541.183

ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ФАЗОВОГО СОСТАВА, ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ

© 2004 г. В. И. Лыгин

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

Поступила в редакцию 22.04.2003 г.

Установлено, что дегидроксилирование поверхности приводит к образованию напряженных мостиков Al–O–Al и дефектов поверхности, включающих координационно ненасыщенные ионы Al^{3+}. Показано, что спектр гидроксильных, карбонильных и гидридных групп поверхностных соединений характеризует структуру, свойства и координацию ионов Al^{3+} в поверхностных дефектах. Отмечено, что обработка Al_2O_3 при высоких температурах сопровождается экранировкой части элктроноакцепторных центров поверхности (структурная координация). Установлено, что взаимодействие адсорбирующихся молекул CO с электроноакцепторными центрами (адсорбционная координация) приводит к обратимой реконструкции поверхности; фрагменты структуры шпинельных фаз сохраняются на начальных стадиях формирования поверхности фазы α-Al_2O_3.

Свойства поверхности оксида алюминия исследуются в основном в связи с использованием в качестве катализаторов и носителей каталитической фазы. В последнее время растет также интерес к прменению Al_2O_3 в решении фундаментальных и прикладных материаловедческих проблем, включая синтез и стабилизацию поверхностных наноструктур и нанослоев в области микроэлектроники [1]. В связи с этим встают задачи разработки совершенных методов синтеза и исследования структурной дефектности и реакционной способности поверхности.

Наибольшие успехи в исследовании поверхности Al_2O_3 достигнуты при применении колебательной спектроскопии [2, 3]. В работах по спектральному исследованию поверхности наибольшее внимание уделяется низкотемпературным модификациям (γ-, δ- и θ-Al_2O_3). Порошки высокотемпературных модификаций и особенно α-Al_2O_3 методом ИК-спектроскопии менее исследованы из за сильного рассеивания ими света и малой удельной поверхности.

В настоящей работе методом колебательной спектроскопии исследовались строение и реакционная способность поверхностных структур образцов различных фаз Al_2O_3 в зависимости от способов их синтеза и режимов термической обработки. Работа является продолжением наших спектральных исследований поверхности высокотемпературных модификаций Al_2O_3 [4–8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как и в [4–8] изучали образцы Al_2O_3, полученные прокаливанием гидроксида алюминия при различных температурах. Образец γ-Al_2O_3 (S = = 130 м^2/г) получали прокаливанием гидроксида от 25 до 600°C в течение 30 ч. Высокотемпературные модификации Al_2O_3 получали прокаливанием этого образца γ-Al_2O_3 с выдерживанием в течение 6 ч через каждые 100°C. По данным рентгенофазового анализа образцы, прокаленные при 900°C, содержали в основном θ- и примесь δ-Al_2O_3 (S = 105 м^2/г), прокаленные при 1000°C – θ- и небольшую примесь θ-Al_2O_3 (S = 70 м^2/г) и прокаленные при 1100°C – в основном α-Al_2O_3 (S = = 6.3 м^2/г). Образцы Al_2O_3, полученные при 1200°C (S = 4.4 м^2/г) и 1300°C (S = 3 м^2/г), имели структуру корунда.

Изучали также образец α-Al_2O_3 (S = 9 м^2/г), полученный из промышленной γ-Al_2O_3 прокаливанием при 1200°C в течение 18 ч и образец, полученный плазменным способом. Образцы оксида алюминия откачивали в вакууме при 500 и 750°C в течение 2 ч и выдерживали в атмосфере H_2 при давлении 40 Торр и 25°C в течение нескольких суток. Молекулы CO адсорбировались при 25°C и давлении 10 Торр. Образцы Al_2O_3 обозначались как $A_{T_1}^{T_2}$, где T_1 – температура приготовления, а T_2 – температура откачки в вакууме. Инфракрасные спектры диффузного рассеяния порошкообраз-

ных образцов исследовались на спектрометре Perkin–Elmer 580B и Spekord M 80.

Колебательные спектры структурных дефектов поверхности

В спектре оксида алюминия с максимально гидроксилированной поверхностью наблюдается обычно до пяти полос поглощения (п. п.) поверхностных ОН-групп [3, 9, 10]. Наибольшее признание в интерпретации п. п. нашли представления, развитые в [3, 9].

В соответствии с ними число и положение п. п. свободных ОН-групп определяется типом гидроксилсодержащих структур на поверхности низкоиндексных граней кристаллитов Al_2O_3. Терминальным ОН-группам (тип I), связанным с одним катионом Al в тетраэдрической координации (Al^{IV}), соответствуют п. п. в области 3760–3780 $см^{-1}$, связанным с катионом Al в октаэдрической координации (Al^{VI}) соответствуют п. п. в области 3795–3780 $см^{-1}$. Мостиковым ОН-группам (тип II), связанным с двумя катионами Al^{IV} и Al^{VI}, сответствуют п. п. 3730–3735 $см^{-1}$, с двумя катионами Al^{VI} – п. п. 3740–3745 $см^{-1}$, с тремя катионами Al^{VI} (тип III) – п. п. 3700–3710 $см^{-1}$.

Детальное отнесение наблюдаемых в спектре п. п. гидроксильного покрова Al_2O_3 к определенной разновидности групп ОН вряд ли возможно. Интерпретация п.п. в более низкочастотной области (ниже 3700 $см^{-1}$) менее определенна. Известно, что увеличение числа ионов Al^{3+}, координирующих ОН-группу, понижает ее частоту [9]. В соответствии с этим п. п. в области 3650–3550 $см^{-1}$ приписываются группам ОН, координированным двумя ионами Al^{VI} и одним ионом Al^{IV} [4, 5].

В данной области п. п. могут принадлежать также структурным ОН-группам, связанным водородной связью [3]. Образование водородной связи определяется различием в протонодонорных свойствах ОН-групп и их расположением относительно друг друга. При этом обладающие большей кислотностью мостиковые ОН-группы (типа II и III) будут участвовать в образовании водородной связи как доноры протонов и иметь в спектре достаточно широкие п. п. Менее кислотные терминальные ОН-группы (типа I) участвуют в водородной связи как акцепторы протонов. Колебания этих групп мало возмущены и им соответствуют менее смещенные п. п., обуславливающие наблюдаемое размытие спектра сободных ОН-групп. Широкие п. п. в шпинельных модификациях Al_2O_3 (в протоношпинелях) приписаны в [11] ОН-группам, связанным водородной связью с соседними атомами кислорода в окта- (3500 $см^{-1}$) и тетраэдрических (3300 $см^{-1}$) катионных вакансиях.

При термическом дегидроксилировании поверхности оксида алюминия возникают дефекты структуры, включающие атомы алюминия с различной степенью координационной ненасыщенности и электроноакцепторной способности. Электроноакцепторная способность атомов алюминия в этих дефектах исследуется обычно по колебательным спектрам адсорбированных молекул оснований [12]. Наиболее часто для этого используют молекулу CO [4, 8, 13–15]. Согласно [15] в спектре адсорбированных молекул CO сильным координационно ненасыщенным центрам соответствуют п. п. <2240 $см^{-1}$, средней силы ~2215 $см^{-1}$, слабым ~2200 $см^{-1}$. При этом считается , что сильные центры обусловлены ионами на ребрах и углах кристаллитов. Координационно ненасыщенным центрам средней силы соответствуют более слабые дефекты такого же типа. Эти центры насыщаются при начальных заполнениях поверхности адсорбирующимися молекулами CO [15]. Наименьшей электроноакцепторной способностью обладают ионы Al^{3+} на поверхности плоских граней кристаллов.

Адсорбция CO при комнатной температуре фиксирует только сильные центры, включающие Al^{3+} в тетраэдрической координации (Al^{IV}). Более слабые центры, включающие Al^{3+} в октаэдрической координации (Al^{VI}), обнаруживаются только при низкой температуре адсорбции CO [14].

Для характеристики электроноакцепторных свойств поверхности в последнее время используются также колебательные спектры симметричных, неполярных молекул, чаще всего H_2 [12, 16]. Установлена [16, 17] возможность диссоциации молекул H_2 на поверхностных дефектах с образованием поверхностных гидридов Al–H. Считается, что диссоциация H_2 происходит на кислотно-основной паре, включающей координационно ненасыщенный ион алюминия и ион кислорода с основными свойствами.

Дегидроксилирование поверхности

Спектры поверхностных гидроксильных групп изучаемых образцов исследованы нами в [5, 6]. Установлено, что в спектре умеренно дегидроксилированных образцов шпинельных фаз Al_2O_3 наблюдаются п. п. всех отмеченных типов структурных гидроксильных групп. По мере перехода от γ- к δ- и θ-Al_2O_3 наблюдается уменьшение поглощения в области терминальных ОН-групп, связанных с катионом Al^{IV} (3760–3780 $см^{-1}$), и относительный рост интенсивности мостиковых ОН-групп типа II (3740 $см^{-1}$). Эти изменения спе-

ктра указывают также на удаление части ОН-групп типа III, образующих водородную связь. При этом в спектре образцов, приготовленных прокаливанием при 1100°С и имеющих по данным рентгеновского анализа структуру α-Al_2O_3, наблюдаются п. п. шпинельной фазы. Сохранение на поверхности таких образцов дефектов шпинельной фазы отмечается в [4].

В спектре образцов шпинельных фаз, сильно дегидроксилированных при 750°С, удаляются все п. п. связанных водородной связью ОН-групп [4, 5]. При этом уменьшается поглощение терминальных групп типа I. Из спектров следует, что на поверхности таких образцов преобладают мостиковые ОН-группы типа II. При этом наибольшие изменения спектра групп ОН наблюдаются при переходе от структуры шпинели к структуре корунда. Спектр ОН-групп хорошо окристаллизованного образца α-Al_2O_3 представлен на рис. 1.

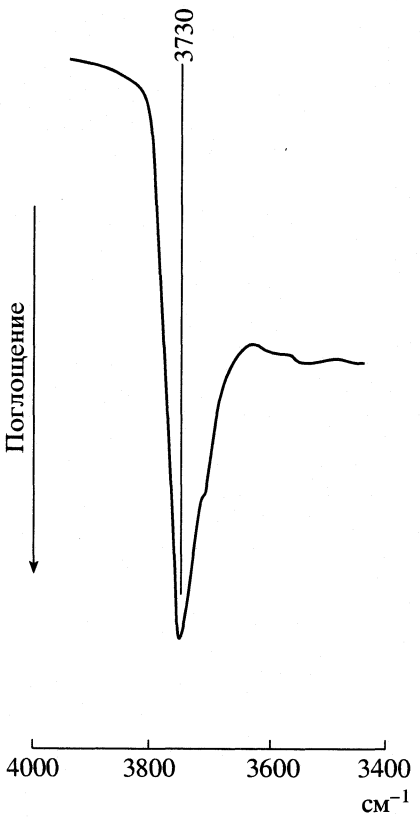


Рис. 1. Инфракрасный спектр α-Al_2O_3 полученного прокаливанием γ-Al_2O_3 при 1200°С в течение 18 ч.

Структурная неоднородность дефектов поверхности

Термическое дегидроксилирование поверхности Al_2O_3 приводит к появлению электроноакцепторных центров, проявляющихся в спектре адсорбированных при 25°С молекул CO [4, 15, 18]. Сила (степень координационной ненасыщенности иона Al^{3+}) и число этих центров зависят от фазового состава и температуры обработки образцов.

Наиболее сильные центры на умеренно дегидроксилированной поверхности (обработка в вакууме при 500°С) наблюдаются для γ-Al_2O_3 (2245 см$^{-1}$) [4]. При переходе от δ- к θ- и α-Al_2O_3 (образцы A^{500}_{1000}, A^{500}_{1100}, A^{500}_{1200}) последовательно увеличивается относительная концентрация слабых центров (2200 см$^{-1}$).

В значительной степени это обусловлено уменьшением числа сильных центров на ребрах и углах кристаллов вследствие значительного роста их размеров.

В спектре образцов с более высокой степенью дегидроксилирования (A^{750}_{900}) наблюдаются центры сильной и средней силы (2235 и 2220 см$^{-1}$, рис. 2а, кривая *1*). В спектре образца A^{750}_{1000} проявляются все три типа центров (2235, 2220 и 2210 см$^{-1}$) с преобладанием концентрации центров средней силы (рис. 2б, кривая *1*). В образце α-Al_2O_3 (A^{750}_{1100}) проявляются центры средней и слабой силы (2225, 2210 см$^{-1}$, рис. 2в, кривая *1*), а в образце, полученном при 1200°С (A^{750}_{1200}, рис. 2г, кривая *1*), наблюдается только небольшое количество центров средней силы (2212 см$^{-1}$). В такой же последовательности уменьшается число сильных центров (рис. 2, кривые *2*).

Таким образом в образцах шпинельных фаз большая доля ионов Al^{IV} находится в состоянии значительной координационной ненасыщенности. Большое количество и разнообразие типов центров адсорбции молекул CO в образце смешанного фазового состава (образец A^{750}_{1000}, рис. 2б, кривая *1*) обусловлено существованием конгломератов из доменов со структурой шпинели и корунда, образующихся в процессе формирования кристаллитов большого размера.

Поверхностные реакции

В области 1300–1650 см$^{-1}$ спектра образца A^{750}_{1000} (рис.3, кривая *1*) и особенно в спектре образца A^{750}_{1100} (рис. 3, кривая *2*) наблюдаются п. п., которые могут быть приписаны карбонильным структурам, образующимся при реакции молекул H_2O и CO_2 атмосферы с поверхностью [10]. Вместе с тем п. п. карбонилов в спектре α-Al_2O_3 (образец A^{750}_{1100}, рис. 3, кривая *3*) не проявляются. Это свидетельствует о более низкой реакционной

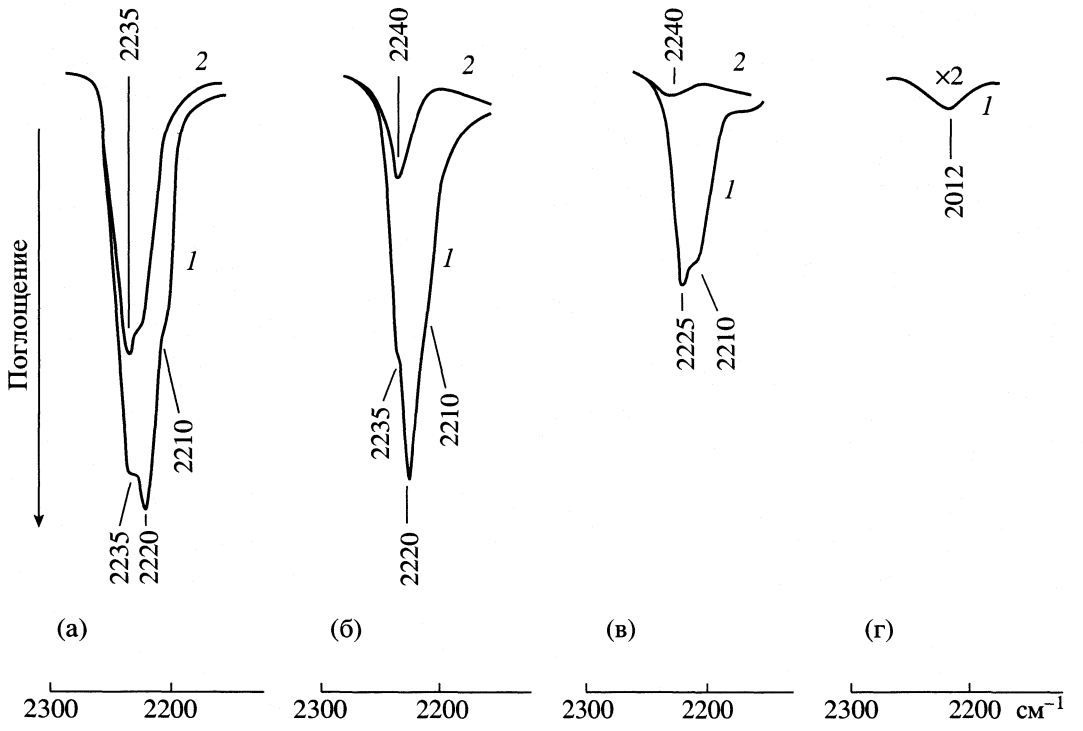


Рис. 2. Спектр CO адсорбированной при 25°C (*1*) на поверхности оксида алюминия, полученного прокаливанием при 900 (а), 1000 (б), 1100 (в) и 1200°C (г). Кривые *2* получены после откачки CO при 25°C.

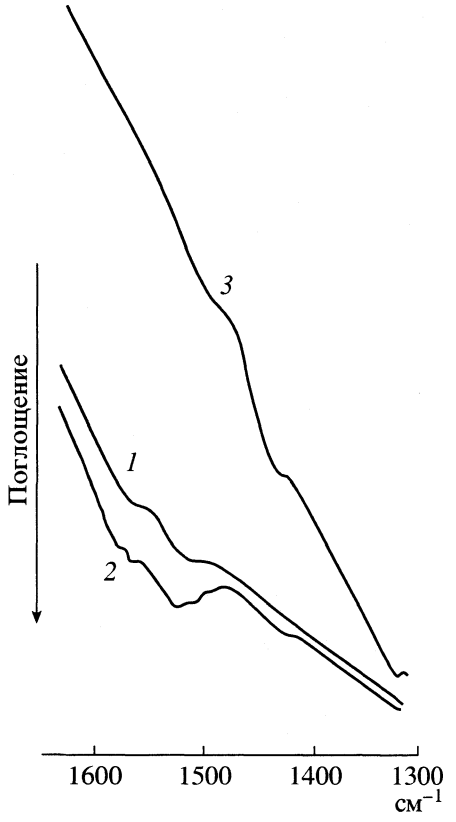


Рис. 3. Спектр оксида алюминия, полученного прокаливанием при 900 (*1*), 1000 (*2*) и 1100°C (*3*).

способности кислотно-основных связей Al–O на поверхности этой модификации. Наблюдаемые в спектре этого образца п. п. 1340 и 1445 $см^{-1}$ характерны для спектра монокристаллов α-Al_2O_3 [19].

После длительного выдерживания в атмосфере H_2 образца A_{900}^{750} в спектре появляются п. п. 1895 и 1860 $см^{-1}$ гидридов Al–H (рис. 4, кривая *1*). В спектре образца A_{1000}^{750}, соответствующем преобразованию шпинельной структуры в структуру корунда, п. п. 1895 становится менее интенсивной, а п. п. 1860 $см^{-1}$ значительно расширяется (рис. 4, кривая *2*). В спектре Al_2O_3 (A_{1100}^{750}) эта п. п. слабо проявляется (рис 4, кривая *3*). Однако в этом спектре вместе с п. п. 1895 $см^{-1}$ появляется новая п. п. 1930 $см^{-1}$. Особенно четко эта п. п. проявляется в спектре α-Al_2O_3, полученном плазменным способом (рис. 5). Появление п. п. 1930 $см^{-1}$ в образцах α-Al_2O_3 (рис. 4 и 5) позволяет отнести ее к гидридам поверхностных структур, содержащих ион Al^{3+} в октаэдрической координации.

Реконструкция и релаксация структуры поверхности

Рассмотренные результаты спектрального исследования изменений поверхностных гидроксильных групп, кислотно-основных и реакцион-

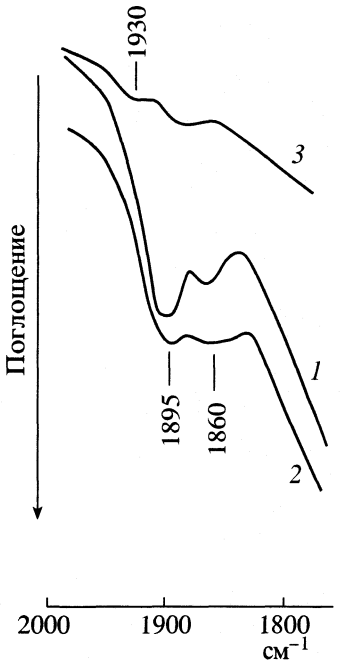


Рис. 4. Спектр поверхностных гидридов, образующихся при выдерживании в атмосфере H_2 при давлении 40 Торр и 25°С образцов оксида алюминия, полученных при 900 (*1*), 1000 (*2*) и 1100°С (*3*).

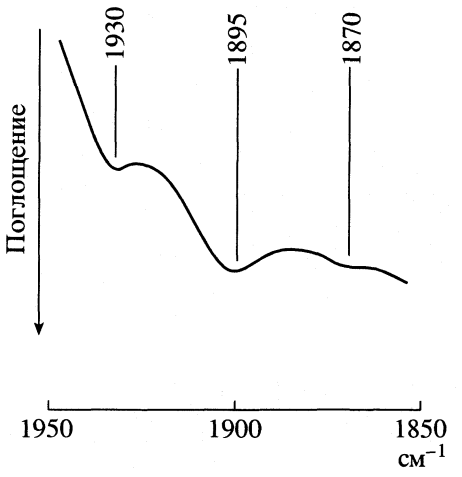
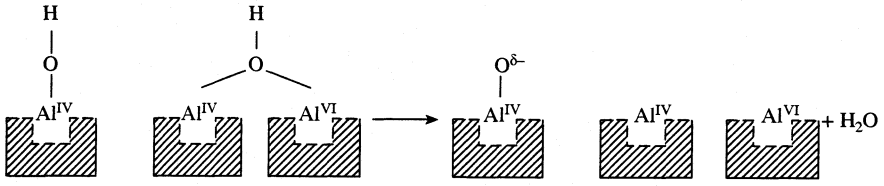


Рис. 5. Спектр поверхностных гидридов, образующихся при выдерживании в H_2 при давлении 40 Торр и 25°С α-Al_2O_3, полученного плазменным способом.

ных свойств поверхностных связей Al–O свидетельствуют о глубокой перестройке структуры поверхности при термической обработке и изменении фазового состава оксида алюминия.

Можно выделить две стадии преобразования поверхности. Дегидроксилирование поверхности при умеренных температурах (500°С) приводит к конденсации связанных водородной связью ОН-групп с образованием напряженных мостиков Al–O–Al без радикальной перестройки поверхности [5, 6, 9].

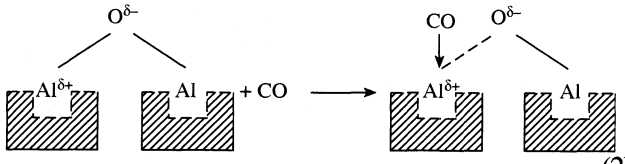
Дегидроксилирование поверхности при более высоких температурах (750°С) в основном уменьшает концентрацию не связанных водородной связью поверхностных терминальных групп типа I и мостиковых групп типа II и III [3, 6, 9,15, 16]. Можно предположить [9], что образование координационно-ненасыщенных ионов Al^{3+} в этом случае происходит в результате диффузии протонов гидроксильных групп и сопровождается выделением молекул воды в соответствии со схемой 1 (для групп ОН типа I и II)



(1)

Считается, что в образовании таких электроноакцепторных центров могут принимать участие протоны, диффундирующие из гидратированных катионных вакансий. В свою очередь предполагается [9, 15], что ионы O^{2-} при повышенных температурах могут диффундировать по поверхности и экранировать образующиеся электроноакцепторные центры Al^{3+} (структурная координация). О возможности прохождения такого процесса свидетельствует факт образования гораздо меньшего числа координационно-ненасыщенных центров по сравнению с числом удаляющихся групп ОН [15, 16].

Структура и свойства поверхностных дефектов могут меняться при взаимодействии с ними адсорбирующихся молекул (адсорбционная координация). Установлено [18], что молекулы CO, входящие в координационную сферу иона Al^{3+}, способствуют ослаблению наиболее напряженных связей Al–O дефекта поверхности



(2)

Доказательством этого является смещение п. п. колебаний поверхностных связей Al–O в области 1100–1000 $см^{-1}$ в направлении приближения к положению п. п. колебания связей Al^{IV}–O обьема [13, 15]. Явление это полностью обратимо, что указывает на способность к релаксации структуры поверхностных дефектов. Реконструкция и релаксация структуры поверхности при термической обработке, поверхностных реакциях и адсорбции молекул является свойством многих оксидных систем и проявляется также в случае кремнеземов [20, 21].

Уменьшение числа сильных электроноакцепторных центров при последовательном превращении шпинельных фаз в α-Al_2O_3 (рис. 2) указывает на реконструкцию дефектов прежде всего на ребрах и углах кристаллитов. Вместе с тем спектры свидетельствуют об уменьшении на поверхности шпинельных модификаций Al_2O_3, откачанных в вакууме при 750°C, числа слабых электроноакцепторных центров. Это может свидетельствовать о реорганизации при такой термической обработке также и структуры плоских граней кристаллитов.

Широкий набор центров различной силы наблюдается при преобразовании шпинельной структуры в структуру корунда (рис. 2). Этой стадии преобразования структуры фаз соответствует и наибольшая реакционная способность поверхностных кислотно-основных пар Al–O с образованием различных гидридных структур при реакции с молекулами H_2 (рис. 4, 5).

Из спектров и данных [4, 6] следует, что дефекты, характерные для шпинельных фаз, присутствуют и на поверхности α-Al_2O_3. Это не соответствует представлениям работы [22], в которой утверждается, что резкое уменьшение поверхности в интервале 900–1100°C является рузультатом диффузионного роста кристаллов θ-Al_2O_3 до критических размеров с последующей мгновенной реконструкцией решетки в α-Al_2O_3. Полученные результаты свидетельствуют, что формирование структуры α-Al_2O_3 на всех стадиях включает сосуществование обеих фаз.

Таким образом колебательные спектры гидроксильных и гидридных групп и адсорбированных молекул CO являются чувствительным индикатором свойств, реконструкции и релаксации структуры поверхностных дефектов оксида алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Малыгин А.А.* // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. С. 1585.
2. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. 459 с.
3. *Knozinger H., Rathnasami P.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 1978. V. 17. P. 31.
4. *Лунина Е.В., Лыгин В.И., Музыка И.С., Фионов А.В.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 561.
5. *Лыгин В.И., Музыка И.С., Жукова Л.А. и др.* // Там же. 1993. Т. 67. С. 1246.
6. *Лыгин В.И., Музыка И.С.* // Там же. 1995. Т. 69. С. 2009.
7. *Лыгин В.И.* // Там же. 1996. Т. 70. С. 382.
8. *Лыгин В.И.* // Там же. 1999. Т. 73. С. 2034.
9. *Tsyganenko A.A., Mardilovich P.P.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 4843.
10. *Morterra C., Magnacca G., Gerrato G. et al.* // Idid. 1993. V. 89. P. 135.
11. *Tsyganenko A.A., Smirnov K.S.* // Materials Chemistry and Physics. 1990. V. 26. P. 35.
12. *Kustov L.M.* // Topics in Catal. 1997. V. 4. P. 131.
13. *Marchese L., Bordiga S., Coluccia S. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. V. 89. P. 3483.
14. *Morterra C., Magnacca G., Del Favero N.* // Langmuir. 1993. V. 9. P. 642.
15. *Morterra C., Bolis V., Magnacca G.* // Ibid. 1994. V. 10. P. 1812.
16. *Kasansky V.B.* // Acidity and Basicidy of Solids. Netherland: Kluver Akademic Publishers, 1994. P. 199.
17. *Боровков В.Ю., Музыка И.С., Казанский В.Б.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. С. 109.
18. *Bolis V., Cerrato G., Magnacca G., Morterra C.* // Termochimica Acta. 1998. V. 312. P. 63.
19. *Marshall R., Mitra S.S.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 2893.
20. *Lygin V.I., Chertichina O.I.* // Colloids Surf. 1992. V. 63. P. 93.
21. *Лыгин В.И.* // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. С. 12.
22. *Wynnyckyi J.R., Morris C.G.* Metallurgical Transactions. 1985. V. 16B. P. 345.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1475–1478

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

РАСЧЕТ ВЫХОДНОЙ КРИВОЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ ТРИПТОФАНА ВЫСОКООСНОВНЫМ АНИОНИТОМ

© 2004 г. Г. В. Славинская, В. Ф. Селеменев, О. Н. Хохлова, О. Ю. Кондрина

Воронежский государственный университет

E-mail: common@anch.vsu.ru

Поступила в редакцию 12.05.2003 г.

На примере сорбции триптофана показана возможность прогнозирования выходной кривой поглощения ароматических аминокислот по асимптотическому уравнению динамики сорбции пористым высокоосновным анионитом АВ-17-2П при изменении концентрационно-гидродинамических условий проведения процесса.

Математическое моделирование с использованием известных уравнений динамики сорбции позволяет оценивать поведение системы ионит–раствор вещества при разных сочетаниях основных параметров: скорости потока, концентрации сорбтива, высоты слоя ионообменника, размера зерна ионита, реакции среды, температуры, характера вытесняемого иона и т.д. [1–5].

Цель работы – исследование возможности прогнозирования выходной кривой сорбции аминокислот по асимптотическому уравнению динамики сорбции при изменении концентрационно-гидродинамических условий проведения процесса.

Имеется опыт расчета поглощения минеральных анионов высокоионизированными анионитами I и II типов по асимптотическим уравнениям динамики сорбции для случаев внешне- [6–8] и смешанно-диффузионной [9] кинетики при полной [6, 7] и неполной регенерации высокоосновного анионита [8]. Использованное нами асимптотическое уравнение выходной кривой, охватывающее все области кинетики, предложено авторами [3–5]:

$$W_{\text{эксп}} = \frac{KE}{(1+\theta)c_0} - \frac{Ur_0^2}{12\bar{D}}(-\varphi)(\theta, \eta, F), \qquad (1)$$

где $W_{\text{эксп}}$ – объем раствора, очищенного до заданного проскока иона-примеси в фильтрат, см^3; K – коэффициент избирательности; E – полная обменная емкость колонки, ммоль; u – скорость потока, см^3/с; $\bar{D}$ – коэффициент диффузии вещества в зерне ионита, см^2/с; $F = c/c_0$ – концентрационное отношение (c и c_0 – текущая и исходная концентрации сорбтива, ммоль/дм^3); n_0 – доля поглощаемого вещества в многокомпонентной системе; $\eta = 4K/\text{Bi}[1 + (K-1)n_0]$, где η – критерий подобия по совокупности определяющих параметров процесса; φ – функция, определяемая системой уравнений:

$$\varphi(\theta, \eta, F) = \ln\frac{f(1-f)}{1+\theta(1-f)} - \frac{1+\eta}{\theta}\ln\frac{f^{1+\theta}}{1-f} + 1 - \eta + \frac{1+\theta}{\theta}\ln(1+\theta), \qquad (2)$$

$$F = f - \frac{\theta}{1+\eta}\frac{f(1-f)}{1+\theta(1-f)}, \quad 0 < f < 1,$$

f – степень отработанности поверхности зерен ионита для сечения колонки x, где x – расстояние от входа в слой колонки; Bi – критерий, показывающий соотношение вкладов внутренней и внешней диффузии в кинетику обмена; $\theta = (K-1)n_0$ – критерий подобия, характеризующий крутизну приведенной изотермы обмена; r_0 – радиус зерна сорбента, см.

Физический смысл величины φ вытекает из проведенного в работе [5] сопоставления уравнения (1) с уравнением Шилова [10]:

$$\tau = kL - \tau_0, \qquad (3)$$

где τ и L – время защитного действия и высота слоя сорбента; k – коэффициент защитного действия 1 см слоя сорбента; τ_0 – потеря времени защитного действия за счет того, что процесс поглощения сорбтива протекает не мгновенно, а во времени. Тогда величина $KE/(1+\theta)c_0$ в уравнении (1) не что иное, как объем раствора, который мог бы быть очищенным в случае отсутствия кинетических затруднений, т.е. при полной отработке

слоя в идеальном случае фронта с прямым обрывом концентрации удаляемого иона в фильтрате [4], а произведение $ur_0^2/12\bar{D}\,(-\varphi)$ – показатель τ_0 в уравнении (3).

Явная зависимость параметра f (уравнение (2)) от концентрационного отношения F имеет вид:

$$f = \frac{2(1+\theta)(1+\eta)F}{1+\eta(1+\theta)+\theta(1+\eta)+\{[1+\eta(1+\theta)+\theta(1+\eta)F]^2-4\theta\eta(1+\theta)(1+\eta)F\}^{1/2}}. \quad (4)$$

Уравнение (1) описывает выходную кривую сорбции в системе, включающей высокоионизированный ионит в моноионной форме и раствор произвольной концентрации, содержащий любую комбинацию противоионов, подлежащих удалению [3–5]. Основные физические предпосылки модели динамического сорбционного процесса: обмен ионов осуществляется мгновенно непосредственно на границе раздела фаз; избирательность обмена характеризуется постоянным коэффициентом K, который определяет сродство ионита к наименее сорбируемому иону относительно иона, вытесняемого из фазы ионита; лимитирующей стадией ионного обмена является перенос ионов в растворе и ионите; концентрация необменно поглощенного электролита в ионите мала; перенос ионов в твердой фазе реализуется путем их "перескока" от одной функциональной группы к другой; противоионы равнозарядны.

Если изучаемая система однокомпонентная, то мольная доля иона в растворе $n_0 = 1$. Тогда $\theta = K - 1$, $\eta = 4/\mathrm{Bi}$, и уравнение (1) принимает вид:

$$W_{\text{эксп}} = \frac{E}{c_0} - \frac{ur_0^2}{12\bar{D}}(-\varphi)(\theta, \eta, F), \quad (5)$$

т.е. является уравнением прямой в координатах $W_{\text{эксп}} - \varphi$. Величина $E/c_0 = W_0$ – отрезок, отсекаемый на оси ординат данной прямой. При этом W_0 – объем очищенного раствора в гипотетическом случае при отсутствии кинетических затруднений процесса. Графическое построение выходной кривой в координатах $W_{\text{эксп}} - \varphi$ позволяет определять полную обменную емкость колонки, не проводя с этой целью предварительных независимых экспериментов в статических или динамических условиях: $E = W_0 c_0$, т.е. $W_0 = W_{\text{эксп}}$ при $\varphi = 0$.

В уравнения (1), (5) через параметр $\eta = 4k/\mathrm{Bi}[1 + (K - 1)n_0]$ входит диффузионный критерий Bi. Его можно определить путем графических построений выходной кривой в координатах $W_{\text{эксп}} - \varphi$. Для этого следует найти его значение, при котором выполняется условие линейной зависимости $W_{\text{эксп}} - \varphi$. В данном случае это осуществляется перебором вариантов, когда критерий Bi задается произвольно, в соответствии с внешними параметрами процесса и формой выходных кривых.

Как правило, адсорбция органических молекул лимитируется массопереносом в твердой фазе. Возможность изменения механизма кинетики ограничением влияния стерического фактора путем уменьшения содержания сорбтива в растворе показана в работе [5]. В концентрированном растворе в процессе поглощения иона, медленно диффундирующего в матрицу, при интенсивном насыщении поверхности ионита возникает дефицит свободного пространства, что приводит к снижению подвижности вещества в приповерхностных ячейках твердой фазы. В разбавленном растворе этого явления не возникает, так как сорбтив успевает переместиться к центру зерна сорбента, т.е. внутридиффузионный вклад в кинетику процесса уменьшается, и механизм кинетики приближается к смешанно-диффузионному.

Приблизительную оценку превалирующего механизма кинетики можно получить по форме выходной кривой, полученной на слое ионита, который обеспечивает образование и параллельный перенос концентрационного фронта [4–5]. Если начальный участок выходной кривой размыт, а конечный заострен, то преобладает внешнедиффузионный механизм кинетики; если при обостренном начальном участке выходной кривой (резкое возрастание c/c_0 с увеличением объема пропущенного раствора) к концу обмена кривая сильно размыта, то велик вклад внутридиффузионной стадии. Размытый фронт сорбции как на начальном участке выходной кривой, так и при ее завершении – признак смешанно-диффузионной кинетики. Данным механизмом кинетики, судя по виду кривых на рис. 1, характеризуется сорбция анионитом АВ-17-2П ароматических аминокислот из разбавленных (c_0 = 1.8–8.0 ммоль/дм^3) растворов.

Величина критерия $\mathrm{Bi} \le 1$ при чисто внешнедиффузионной кинетике [11], в то время как при внутридиффузионном контроле скорости обмена $\mathrm{Bi} \ge 20$ или даже $\mathrm{Bi} \gg 30$ [12]. В случае сорбции некоторых органических веществ определена величина $\mathrm{Bi} \gg 50$ [13], т.е. можно принять, что при смешанном механизме кинетики $\mathrm{Bi} \ge 1$, но <20.

При изменении концентрационно-гидродинамических условий рассчитывали выходные кривые сорбции ароматических аминокислот пористым анионитом АВ-17-2П в ОН-форме со сред-

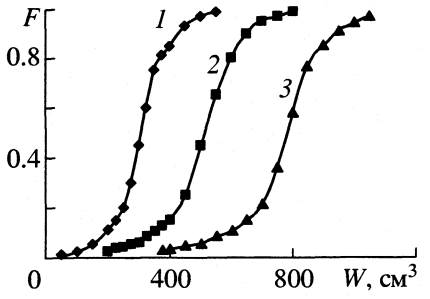


Рис. 1. Выходные кривые сорбции анионитом АВ-17-2П триптофана (*1*), фенилаланина (*2*) и тирозина (*3*) из растворов с концентрацией 8.0, 5.0 и 1.8 ммоль/дм^3 при скорости потока 5.0 м/ч.

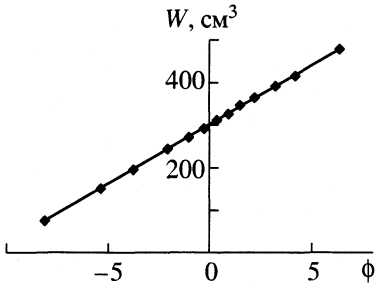


Рис. 2. Пример нахождения критерия Bi по выходной кривой сорбции триптофана анионитом АВ-17-2П (c = 8.0 ммоль/дм^3; u = 5 м/ч).

ним радиусом зерна $r_0 = 3.75 \times 10^{-2}$ см. В качестве примера приведен расчет адсорбции триптофана (коэффициент избирательности K = 10 [14]). Критерий Bi находили в интервале его значений от 1 до 5 следующим образом. Задаваясь значениями проскокового отношения 0.01, 0.05, 0.1.... с шагом 0.1 до F = 0.99, по уравнению (4) рассчитали параметр f для указанных значений Bi. При этом $\theta = K - 1 = 9$, величина $\eta = 4/\mathrm{Bi}$. Далее, подставляя полученные величины f в уравнение (2), рассчитали и табулировали соответствующие принятым F значения параметра φ (таблица).

Для удобства обработки результатов и графических построений полученные данные сводили в таблицы, включающие параметры F, f, φ, $W_{эксп}$ при данном F для каждого значения критерия Bi. Объем раствора ($W_{эксп}$), пропущенного до достижения каждого обозначенного выше проскокового отношения, определяли по экспериментальной выходной кривой в координатах $W_{эксп} - F$. Далее строили кривые в координатах $W_{эксп} - \varphi$, используя значения φ, рассчитанные при разных значениях Bi. Искомая величина Bi – та, при которой зависимость $W_{эксп} - \varphi$ линейна (рис. 2). Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс $\mathrm{tg}\alpha = ur_0^2/12\bar{D}$, откуда $\bar{D} = ur_0^2/12\mathrm{tg}\alpha$.

В качестве "базовой" для нахождения значений Bi и $\mathrm{tg}\alpha$ выбрана выходная кривая сорбции триптофана при c_0 = 8 ммоль/дм^3, u = 5 м/ч (0.088 см^3/с). В этих условиях процесс характеризуется значением Bi = 2 (рис. 2). При φ = 0 значение W_0 = 300 см^3. Величина $\mathrm{tg}\alpha$ = 27.2, тогда $\bar{D} = 3.8 \times 10^{-7}$ см^2/с (рис. 2). С использованием этих данных рассчитан процесс адсорбции триптофана из раствора той же концентрации (8 ммоль/дм^3), но при меньшей скорости потока u_2 = 3 м/ч (рис. 3, кривые *1*, *1'*). Так как концентрация сорбтива не изменилась, то W_0 = 300 см^3. Согласно [4], в новых гидродинамических условиях критерий $\mathrm{Bi} = \mathrm{Bi}_0 (u_2/u_0)^{1/2} = 2(3/5)^{1/2} \sim 1.5$. Величина $ur_0^2/12\bar{D}$, рассчитанная при новой скорости потока u_2 = 0.054 см^3/с, равна 16.6. Тогда уравнение (5) для расчета теоретической выходной кривой при изменении скорости потока имеет вид: $W_{эксп} = 300 - 16.6\,(-\varphi)$.

Если скорость потока постоянна ($u_2 = u_0$ = 5 м/ч), но изменяется концентрация сорбтива в растворе ($c_2 \neq c_0$), то величина $W_2 = W_0\,(c_0/c_2)$ [4]. При c_2 = = 5 ммоль/дм^3 объем W_2 = 480 см^3, критерий $\mathrm{Bi}_2 = \mathrm{Bi}_0\,(c_2/c_0) = 1.25$. Уравнение для расчета в этом

Параметр φ для K = 10 при разных значениях Bi и $F = c/c_0$ = 0.01–0.99

Bi	0.01	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	0.95	0.99
1	−17.3	−9.9	−6.8	−3.5	−1.6	−0.2	1.0	2.0	3.0	4.0	5.4	6.0	9.2
2	−8.2	−5.4	−3.8	−2.1	−1.1	−0.3	0.3	0.9	1.5	2.2	3.3	4.2	6.4
4	−5.2	−3.2	−2.3	−1.4	−0.8	−0.4	0	0.3	0.8	1.4	2.3	3.2	5.2
5	−4.4	−2.7	−2.0	−1.3	−0.8	−0.4	−0.1	0.3	0.7	1.2	2.1	3.0	4.9

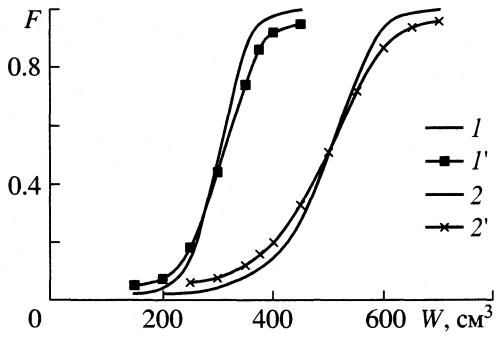


Рис. 3. Теоретические (*1*, *2*) и экспериментальные (*1'*, *2'*) выходные кривые сорбции триптофана; *1*, *1'* – c_0 = = 8.0 ммоль/дм^3, u_2 = 3 м/ч; *2*, *2'* – c_2 = 5.0 ммоль/дм^3, u_0 = 5 м/ч.

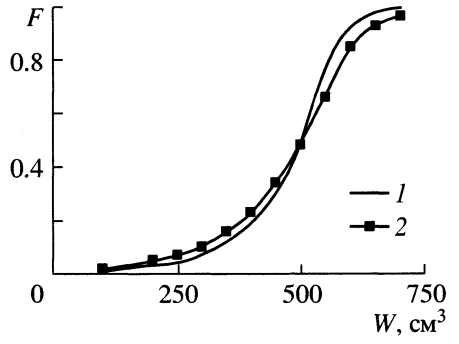


Рис. 4. Теоретическая (*1*) и экспериментальная (*2*) выходные кривые сорбции триптофана анионитом АВ-17-2П: c_2 = 5.0 ммоль/л; u_2 = 3 м/ч.

случае: $W_{эксп}$ = 480 – 27.2 (–φ), причем значения φ соответствуют Bi_2 = 1.25. Результаты расчета $W_{эксп}$ показаны на рис. 3, кривые *2*, *2'*. При одновременном изменении концентрации сорбтива и скорости потока значение $Bi_2 = Bi_0 (c_2/c_0)(u_2/u_0)^{1/2}$ [4]. При c_2 = 5 ммоль/дм^3 и u_2 = 3 м/ч величина Bi_2 = 1; W_2 = 480 см^3; при этом уравнение для расчета выходной кривой (рис. 4): $W_{эксп}$ = 480 – – 16.6(–φ). Полученные значения критерия Bi согласуются с общими положениями теории сорбции: они уменьшаются с разбавлением раствора сорбтива и увеличением скорости потока.

Сопоставление теоретических и экспериментальных выходных кривых адсорбции триптофана из разбавленных растворов анионитом АВ-17-2П показало (рис. 3, 4) их хорошее согласование – максимальное отклонение, как и в случае адсорбции фенилаланина и тирозина, не превысило 10%. Следовательно, для решения практической задачи – определения влияния концентрационно-гидродинамического режима процесса на рабочую обменную емкость анионита в отношении аминокислот можно использовать асимптотическое уравнение динамики сорбции для смешанно-диффузионной кинетики. Для проведения расчетов достаточно получить выходную кривую и определить или заимствовать из литературы константу обмена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н.* Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 237 с.
2. *Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Колосова Г.М. и др.* Теоретические основы деминерализации воды. М.: Наука, 1975. 326 с.
3. *Кузьминых В.А., Мелешко В.П.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 3. С. 973.
4. *Кузьминых В.А., Чикин Г.А.* // Межвуз. сб. "Теория и практика сорбц. процессов". Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та., 1983. Вып. 16. С. 3–16.
5. Ионообменные методы очистки веществ / Под ред. Чикина Г.А., Мягкого О.Н. Воронеж: Изд-во Воронеж ун-та, 1984. 372 с.
6. *Славинская Г.В.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 838.
7. *Славинская Г.В.* // Химия и технология воды. 1993. Т. 15. № 6. С. 412–418.
8. *Славинская Г.В.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 10. С. 2140.
9. *Славинская Г.В., Маркина М.И., Чикин Г.А.* // Там же. 1988. Т. 62. № 12. С. 3291.
10. *Дубинин М.М.* Физико-химические основы сорбционной техники. М.: ОНТИ. 1935. 536 с.
11. *Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э.* Теоретические основы ионного обмена. Л.: Химия, 1986. 280 с.
12. Иониты в химической технологии / Под ред. Никольского Б.Н., Романкова П.Г. Л.: Химия, 1982. 416 с.
13. *Белая С.Ф., Огороднова П.М., Самсонов Г.В.* // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 51. № 5. С. 1006.
14. *Селеменев В.Ф.* Обменные процессы и межмолекулярные взаимодействия в системе ионит–вода–аминокислота. Дис. ... докт. хим. наук. Воронеж, 1993.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1479–1483

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 542.61:546.65

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНОВОЙ ЧЕРНИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМ РЕАГЕНТОМ, В ВОДНЫХ СРЕДАХ

© 2004 г. А. Н. Туранов*, В. К. Карандашев**, С. Д. Кущ***, П. В. Фурсиков***

*Институт физики твердого тела, Черноголовка Московской области

**Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов, Черноголовка Московской области

***Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области

E-mail: turanov@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 01.07.2003 г.

Рассмотрено распределение 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-она (ФМБП) между водными растворами HNO_3 и продуктом электродугового испарения графита – фуллереновой чернью – в зависимости от pH водной фазы и содержания ФМБП в фазе сорбента. Исследованы зависимости коэффициентов распределения U, Th, Zr, Sc и редкоземельных элементов от pH водной фазы при их сорбции фуллереновой чернью, импрегнированной ФМБП. Показано, что в системе фуллереновая чернь – ФМБП – триоктилфосфиноксид наблюдается неаддитивное увеличение коэффициентов распределения редкоземельных элементов.

В практике концентрирования микропримесей металлов из водных растворов широкое распространение получили методы извлечения ионов металлов неионогенными сорбентами, модифицированными органическими реагентами, способными образовывать с этими ионами устойчивые комплексные соединения. Описано использование гидрофобизированных силикагелей [1], макропористых полимерных сорбентов [2, 3], импрегнированных органическими реагентами различных классов для извлечения ионов металлов из водных растворов. В этом случае одним из требований, предъявляемых к неионогенным сорбентам, является достаточно высокая емкость по отношению к органическому комплексообразователю, которая, в свою очередь, определяет емкость сорбента по извлекаемому иону металла. Обычно это требование реализуется при использовании в качестве неионогенных сорбентов материалов с высокой удельной поверхностью. В этом отношении несомненный интерес представляет использование для получения импрегнированных сорбентов фуллереновой черни (ФЧ) – аморфного материала, получаемого из конденсированного продукта электродугового испарения графита после экстракции из него фуллеренов, поскольку этот материал обладает сравнительно высокой удельной поверхностью [4].

Цель настоящей работы – исследование сорбционной способности ФЧ в водных средах по отношению к хелатообразующему органическому реагенту – 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-ону (ФМБП) и оценка возможности использования ФЧ, импрегнированной ФМБП, для сорбционного извлечения U(VI), Th(IV), Zr(IV), Sc(III) и редкоземельных элементов РЗЭ(III) из водных растворов HNO_3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ФМБП марки “ч.”, Реахим, триоктилфосфиноксид, Merk, без дополнительной очистки. Водные растворы нитратов U(VI), Th(IV), Zr(IV), Sc(III) готовили из стандартных растворов производства Merk и Inorganic Ventures, Inc.; растворы нитратов РЗЭ готовили путем растворения соответствующих оксидов в азотной кислоте марки “ос.ч.”. Исходная концентрация ионов металлов в водных растворах составляла (2–5) $\times$ $\times 10^{-5}$ моль/л. Фуллереновая чернь получена согласно методике, описанной в [4]: электрод из спектрально чистого графита диаметром 6 мм и длиной 200 мм испарялся в электрической дуге при давлении гелия в реакторе 2000 Торр и силе тока дуги 65 А. Для получения ФЧ конденсированный продукт испарения освобождали от фуллеренов исчерпывающей экстракцией толуолом в аппарате Сокслета и сушили аморфный остаточный материал в вакууме при 150°C в течение 12 ч. Полученная таким образом фуллереновая чернь по данным элементного анализа содержит от 95 до 97 мас. % углерода, ~1.5% водорода и 3–4% кислорода. Водород и кислород, вероятно, присутствуют в виде трудноудаляемой воды [4].

Удельная поверхность ФЧ (образец 1) и исходного конденсированного продукта электродугово-

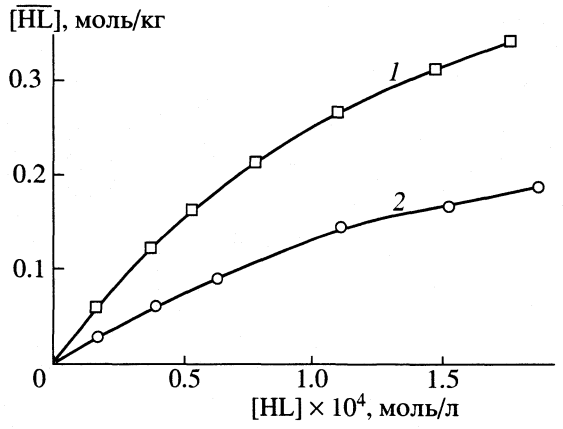


Рис. 1. Распределение ФМБП между 0.01 моль/л раствором HNO_3 и фуллереновой чернью (*1*) или конденсированным продуктом электродугового испарения графита (*2*).

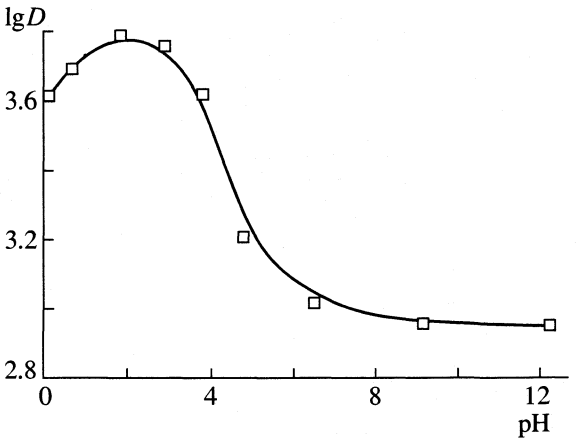


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения ФМБП от pH водной фазы при сорбции фуллереновой чернью.

го испарения графита (образец 2, содержание фуллеренов $C_{60} + C_{70} = 12$ мас. %), определенная методом БЭТ по азоту, составляет 274.5 и 117.4 $м^2/г$ соответственно.

Навеску углеродного материала помещали в пробирку с притертой пробкой, добавляли взвешенное количество ФМБП, воду и перемешивали на аппарате для перемешивания в течение 2 ч со скоростью 60 об/мин. Полученный импрегнированный сорбент отделяли фильтрацией, равновесную концентрацию ФМБП в водной фазе определяли спектрофотометрически при $\lambda = 255$ нм на спектрофотомере СФ-26. Содержание ФМБП в фазе сорбента определяли по уравнению материального баланса, а величину коэффициента распределения (*D*) рассчитывали как отношение концентраций в равновесных фазах.

Опыты по сорбции ионов металлов проводили в статических условиях при температуре 20 ± 2°C. Навеску импрегнированного сорбента (10 мг) перемешивали с водным раствором (5 мл) в течение 1 ч, что, как показано, достаточно для установления равновесия в системе. С помощью отдельных экспериментов установлено, что неимпрегнированная ФЧ не сорбирует U(VI), Th(IV), Zr(IV), Sc(III) и РЗЭ(III) из водных растворов.

Концентрацию ионов металлов в исходных и равновесных водных растворов определяли масс-спектральным методом с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме (ICP-MS) на масс-спектрометре PlasmaQuad (VG, GB) по ранее описанной методике [5]. Концентрацию ионов металлов в фазе сорбента определяли исходя из уравнения материального балланса. Концентрацию HNO_3 в равновесной водной фазе устанавливали титрованием раствором щелочи, величину pH измеряли на pH-метре "pH-150".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных по распределению ФМБП (HL) между равновесными водной и твердой фазами (рис. 1) следует, что сорбционная способность по ФМБП для ФЧ (образец 1) выше, чем для конденсированного продукта электродугового испарения графита (образец 2), что, вероятно, связано с различием в удельной поверхности исследуемых материалов. Равновесие между фазами в исследованном диапазоне концентрации ФМБП может быть описано уравнением Лэнгмюра

$$[\overline{HL}] = \frac{K[\overline{HL}]_{max}[HL]}{1 + K[HL]}, \qquad (1)$$

где [HL], $[\overline{HL}]$ – равновесные концентрации в водной и твердой фазе соответственно, $[\overline{HL}]_{max}$ – максимальная концентрация ФМБП в фазе сорбента в условиях образования монослоя, *K* – константа, характеризующая равновесие сорбент–сорбат. Значения *K* и $[\overline{HL}]_{max}$, определенные графическим методом после линеаризации уравнения (1) в координатах $[HL]/[\overline{HL}] - [HL]$, составляют 6.31×10^3, 0.65 моль/кг сорбента и 4.52×10^3, 0.41 моль/кг сорбента для образцов 1 и 2 соответственно. Дальнейшие опыты проводили с фуллереновой чернью (образец 1).

Зависимость коэффициента распределения ФМБП от pH равновесной водной фазы выражается кривой с максимумом (рис. 2), что свидетельствует о преимущественной сорбции этого реагента в недиссоциированной форме. Такой же характер сорбции амфотерных органических соединений наблюдался в системах с макропористыми полимерными сорбентами [6] или углями [7]. Учитывая сорбцию ФМБП как в недиссоциированной

форме (HL), так в ионных формах (L^-, H_2^+L) в виде ассоциатов с соответствующими противоионами, распределение реагента между водной фазой и ФЧ в зависимости от pH может быть выражено как

$$D = \frac{K_{HL} + K_{L^-}K_2[H^+]^{-1} + K_{H_2^+L}[H^+]K_1^{-1}}{1 + [H^+]K_1^{-1} + K_2[H^+]^{-1}}, \qquad (2)$$

где K_1, K_2 – константы протонизации и кислотной диссоциации ФМБП в водной фазе [8]; K_{HL}, K_{L^-} и $K_{H_2^+L}$ – константы распределения ФМБП в недиссоциированной, анионной и протонированной формах соответственно. Рассчитанные из экспериментальных данных значения константы распределения составляют: $\lg K_{HL} = 3.80$, $\lg K_{L^-} = 2.95$ и $\lg K_{H_2^+L} = 3.54$. Заметим, что эти величины существенно выше, чем соответствующие константы распределения ФМБП между водными растворами и органическими растворителями [8]. При сорбционном извлечении металлов ФЧ, импрегнированной ФМБП, наблюдается меньший переход реагента с поверхности ФЧ в водную фазу, чем при жидкостной экстракции.

При постоянной концентрации ФМБП в фазе сорбента сорбция ионов металлов из азотнокислых растворов уменьшается с увеличением концентрации HNO_3 в водной фазе (рис. 3). Тангенс угла наклона прямолинейных участков экспериментальных зависимостей $\lg D_M - \lg[H^+]$ соответствует заряду извлекаемого катиона, что связано с протеканием катионообменных реакций на границе раздела фаз

$$M^{n+} + n\overline{HL} \rightleftharpoons \overline{ML_n} + nH^+ \qquad (3)$$

(чертой сверху обозначены компоненты в фазе сорбента). Коэффициенты распределения увеличения по мере увеличения содержания ФМБП в фазе сорбента, что связано со сдвигом вправо равновесия (3). Максимальное содержание извлекаемого металла в фазе сорбента соответствует стехиометрии извлекаемого комплекса. Так, при насыщении ФЧ, содержащей 0.5 моль/кг, ФМБП емкость по уранилнитрату составляет 0.24 моль/кг. Извлечение ионов металлов возрастает в ряду $Eu^{3+} < UO_2^{2+} < Sc^{3+} < Th^{4+} < Zr^{4+}$ (рис. 3), что наблюдалось и при экстракции этих элементов растворами ФМБП в органических растворителях [8] и связано с изменением в этом ряду константу устойчивости соответствующих хелатных комплексов [8].

Известно, что экстракция Eu(III) растворами ФМБП значительно увеличивается в присутствии донорно-активных добавок, в частности нейтральных фосфорорганических соединений [9]. Это связано с образованием в органической фазе аддуктов, устойчивость которых определяется жесткостью (по Пирсону) доноров [10]. Образованием таких аддуктов в системе Eu(III) – ФМБП-триоктилфосфиноксид (ТОФО) объяснено увеличение степени извлечения Eu(III) в процессе твердофазной экстракции [11].

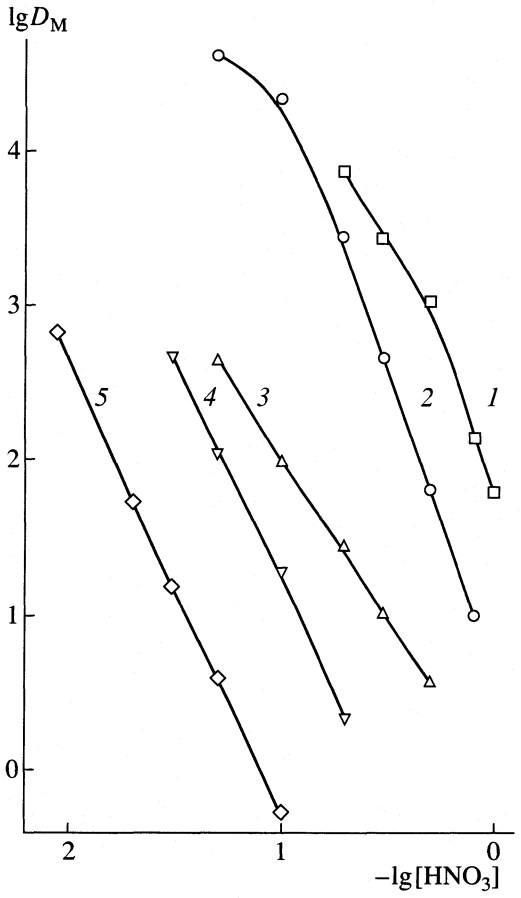


Рис. 3. Зависимости коэффициентов распределения Zr (*1*), Th (*2*), UO_2 (*3*), Sc (*4*), Eu (*5*) от концентрации HNO_3 в водной фазе при сорбции ФЧ, содержащей ФМБП 0.5 моль/кг сорбента.

Сравнение зависимостей величины D_{Eu} от концентрации ФМБП и ТОФО при сорбции ФЧ, импрегнированной индивидуальными реагентами и их смесями, показало, что и в системе с импрегнированными сорбентами наблюдается неаддитивное увеличение D_{Eu}, т.е. эффект синергизма (рис. 4). Максимальное значение D_{Eu} соответствует соотношению концентраций ФМБП и ТОФО в фазе сорбента 3 : 1, что может быть связано с сорбцией аддуктов $EuL_3 \cdot$ ТОФО по уравнению

$$Eu^{3+} + 3\overline{HL} + \overline{ТОФО} \rightleftharpoons \overline{EuL_3 \cdot ТОФО} + 3H^+. \qquad (4)$$

Сорбция РЗЭ из азотнокислых растворов ФЧ, импрегнированной сместью ФМБП и ТОФО,

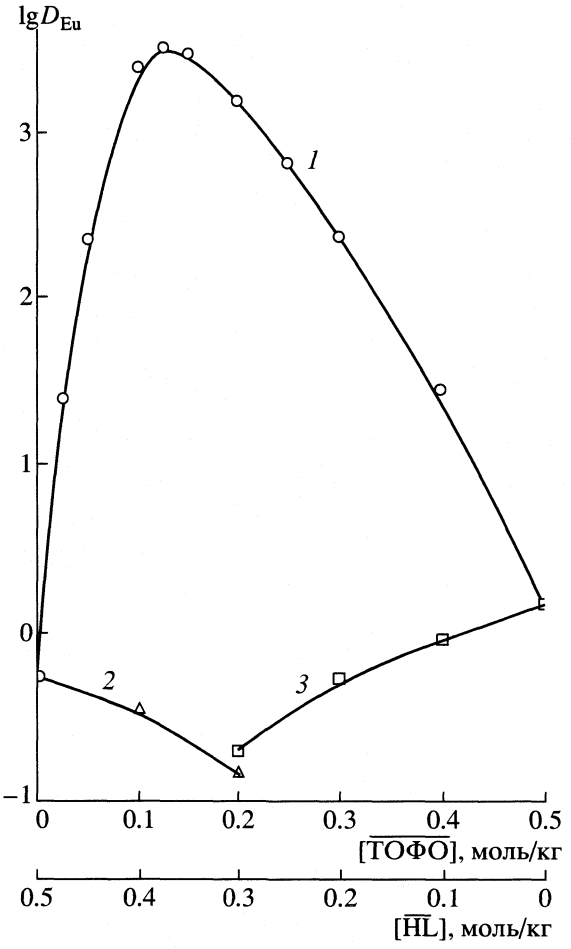


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения европия при сорбции из 0.1 М раствора HNO_3 ФЧ, импрегнированной смесью ТОФО и ФМБП (*1*), ФМБП (*2*), ТОФО (*3*), от концентрации реагентов в фазе сорбента. Суммарная концентрация ФМБП и ТОФО 0.5 моль/кг (1).

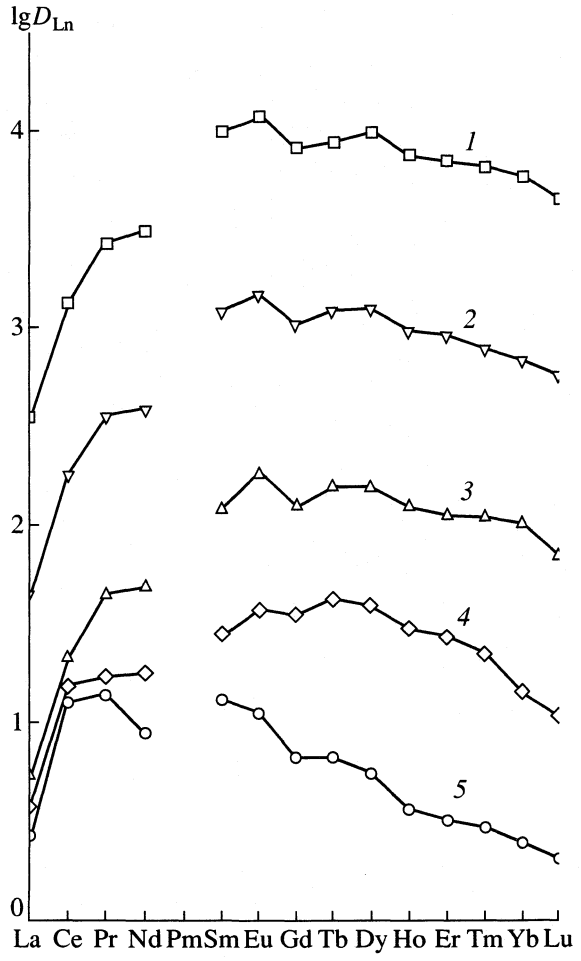


Рис. 5. Коэффициенты распределения РЗЭ при сорбции ФЧ, импрегнированной смесью ФМБП и ТОФО, из растворов HNO_3; величина c_{HNO_3}, моль/л = 0.05 (*1*), 0.1 (*2*), 0.2 (*3*), 0.3 (*4*), 0.5 моль/л (*5*); содержание реагентов в фазе сорбента: ФМБП – 0.3, ТОФО – 0.1 моль/кг.

уменьшается с увеличением концентрации HNO_3 в водной фазе (рис. 5). Это связано как со сдвигом влево равновесия (3), так и со снижением концентрации свободного ТОФО в фазе сорбента вследствие связывания его в комплексе с HNO_3 по мере увеличения концентрации последней.

В ряду РЗЭ значения D_{Ln} возрастают от La до Eu, а затем несколько снижаются с увеличением порядкового номера (z) элемента в Периодической таблице (рис. 5). Такая зависимость D_{Ln}–z отмечена для экстракции РЗЭ нейтральными фосфорорганическими реагентами [12]. Характер зависимости D_{Ln}–z несколько изменяется при c_{HNO_3} > > 0.3 моль/л. Одной из причин этого может быть извлечение в фазу сорбента хелатосольватов состава $Ln(NO_3)L_2 \cdot$ ТОФО [10].

Представленные данные показали, что фуллереновая чернь обладает высокой сорбционной способностью по отношению к хелатообразующему реагенту ФМБП, а импрегнированная ФМБП фуллереновая чернь может быть использована для концентрирования урана, тория, циркония, скандия и редкоземельных элементов из водных растворов.

Авторы выражают благодарность Т.А. Орловой и А.Е. Лежневу за помощь в проведении ICP–MS-измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Семенова Н.В., Моросанова Е.И., Плетнев И.В., Золотов Ю.А.* // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 5. С. 477.
2. *Меретуков М.А.* Использованием импрегнированных материалов для извлечения и разделения цветных металлов. Обзорная информация ЦНИИЭИЦМ. 1980. Вып. 3. 49 с.

3. *Cortina J.L., Warshawsky A.* // Ion Exchange and Solvent Extraction. 1997. V. 13. P. 195.
4. *Kushch S.D., Fursikov P.V., Kuyunko N.S. et al.* // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2001. V. 3. № 2. P. 131.
5. *Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Цветков Е.Н.* // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 11. С. 1926.
6. *Туранов А.Н.* // Там же. 1986. Т. 31. № 10. С. 2583.
7. *Кременская И.Н., Туранов А.Н., Лозовая Л.Ф.* // Получение и анализ чистых веществ. 1978. Вып. 3. С. 57.
8. *Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.* Экстракция металлов ацилпиразолонами. М.: Наука, 1977. 140 с.
9. *Мясоедов Б.Ф., Кочеткова Н.Е., Чмутова М.К.* // Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. № 9. С. 1723.
10. *Петрухин О.М.* Химия экстракции. Новосибирск: Наука, 1984. С. 124.
11. *Малофеева Г.И., Чмутова М.К., Петрухин О.М. и др.* // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 2. С. 118.
12. *Михайличенко А.И., Клименко М.А., Фролова И.В. и др.* // Радиохимия. 1989. Т. 31. № 1. С. 91.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1484–1491

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 536.7:541.45

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ: ЖИДКИЕ АРГОН И KCl

© 2004 г. Д. К. Белащенко*, О. И. Островский**

**Московский институт стали и сплавов (Технологический университет)*
E-mail: dklel@mail.ru

***Университет штата Новый Южный Уэльс, г. Сидней, Австралия*

Поступила в редакцию 01.07.2003 г.

Предложен метод расчета избыточной энергии Гиббса поверхности раздела жидкость–вакуум (поверхностного натяжения) путем построения молекулярно-динамических моделей с включением внешнего поля, приводящего к разделению модели на две половины, ограниченные поверхностями раздела жидкость–вакуум. Проведены расчеты поверхностного натяжения (σ) для жидкого аргона при 90 K и хлорида калия при 1045 K; расчетные значения σ хорошо согласуются с экспериментальными величинами. Обнаружена сильная поверхностная активность примеси аргона в модели жидкого раствора KCl–Ar при 1045 K и явление поверхностной самодиффузии аргона.

В процессе обычного молекулярно-динамического моделирования довольно просто вычисляются энергетические величины – кинетическая и потенциальная энергии. Поэтому нетрудно оценить избыточную поверхностную энергию моделей, сравнивая полные потенциальные энергии моделей с периодическими граничными условиями и моделей, имеющих свободную поверхность.

Однако поверхностное натяжение представляет собой избыточную энергию Гиббса поверхности, которую определить так просто нельзя. Здесь требуется рассчитать работу обратимого образования поверхности раздела. Поэтому для расчета именно поверхностного натяжения требуется модификация молекулярно-динамического эксперимента. В настоящей работе предложен вариант такой методики.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ

В настоящей работе обратимое образование поверхности проводится следующим образом. В имеющейся равновесной молекулярно-динамической модели жидкости, находящейся в основном кубе с периодическими граничными условиями, включается внешнее поле с потенциалом

$$U(x) = \lambda\exp[-b(x - x_m)^2] \quad (1)$$

или

$$U(x) = \lambda\exp(-b|x - x_m|), \quad (2)$$

где x_m – координата середины ребра основного куба, направленного по оси x. Эти потенциалы отталкивают вправо частицы модели, расположенные справа от плоскости $x = x_m$, и влево – частицы модели, расположенные слева от плоскости $x = x_m$. В итоге при медленном увеличении коэффициента λ модель обратимо разделяется на две части, и создаются две поверхности раздела, перпендикулярные оси x и проходящие симметрично по отношению к плоскости $x = x_m$, делящей основной куб пополам. Если при этом давление модели удерживается близким к нулю, то длина ребра куба должна автоматически возрастать с одновременным увеличением зазора между двумя половинами модели.

В [1, 2] показано, что если потенциальная энергия системы имеет вид:

$$u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots\mathbf{r}_N) = u_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots\mathbf{r}_N) + \lambda u_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots\mathbf{r}_N), \quad (3)$$

где $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots\mathbf{r}_N$ – радиусы-векторы частиц, а λ – варьируемый параметр, то для энергии Гиббса (G) системы справедливо выражение

$$(\partial G/\partial\lambda)_{p,T} = \langle U_1\rangle, \quad (4)$$

где $\langle U_1\rangle$ – среднее по Гиббсу значение потенциала $u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots\mathbf{r}_N)$, рассчитанное на равновесной системе. Поэтому при изобарно-изотермическом переходе системы из состояния с λ_1 в состояние с λ_2 энергия Гиббса системы изменяется на величину

$$\Delta G = G(\lambda_2) - G(\lambda_2) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \langle U_1\rangle d\lambda. \quad (5)$$

Функцию $\langle U_1\rangle$ можно рассчитать в молекулярно-динамическом эксперименте. Интегрирование в (5) должно проводиться вдоль изобарно-изотермического пути. Выражение (5) можно записать также в виде

$$\Delta G = G(\lambda_2) - G(\lambda_2) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \langle \lambda U_1 \rangle d\ln\lambda. \qquad (6)$$

В настоящей работе исследованы поверхностные свойства жидких аргона и хлорида калия. Модели строили с межчастичными потенциалами Леннард-Джонса для аргона и Борна–Майера–Хаггинса для хлорида калия.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖИДКОГО АРГОНА ПРИ 90 K

При моделировании жидкого аргона применили межчастичный потенциал Леннард-Джонса

$$U(r) = \varepsilon[(d/r)^{12} - 2(d/r)^6]. \qquad (7)$$

Параметры потенциала отвечали случаю реального жидкого аргона, а именно ε/k = 119.6 K и d = 3.819 Å (k – постоянная Больцмана). Модели жидкости размером 1968 частиц в основном кубе строили при температуре 90 K методом молекулярной динамики с помощью алгоритма Л. Верле [3]. Шаг релаксации равен 0.02 единицы времени τ_0 ($\tau_0 = 6.440 \times 10^{-14}$ с). Для обратимого разделения модели на две части применили потенциал внешнего поля (1). Радиус обрыва потенциалов (1) и (7) выбрали равным 13.05 Å. Провели серию прогонов длиной 5000 шагов по времени каждый. Моделирование вели в режиме NpT-ансамбля, корректируя длину ребра куба так, чтобы удерживать давление близким к нулю (фактически – в пределах от 10^{-1} до 1 МПа). Величина b в уравнении (1) составляла 3.0 $Å^{-1}$.

В случае однородной модели в отсутствие внешнего поля (при $\lambda = 0$) плотность жидкости с потенциалом Леннард-Джонса при 90 K равна 0.0209 ат./$Å^3$ и близка к плотности реального жидкого аргона при температуре плавления (0.0211 ат./$Å^3$ при 87 K [4]). Энергия атомизации модели (с переходом в состояние разреженного газа при той же температуре) составила 5.78 кДж/моль. Теплота атомизации равна сумме этой энергии и работы расширения, которая равна величине RT = = 8.314 × 90 = 748 Дж/моль. Отсюда расчетная теплота испарения равна 5.78 + 0.748 = 6.53 кДж/моль, что практически совпадает с реальной теплотой испарения жидкого аргона 6.51 кДж/моль [4]. Коэффициент самодиффузии жидкого аргона при 90 K найден по наклону зависимости среднего квадрата смещений частиц от времени и равен 2.54×10^{-5} $см^2/с$.

Далее были построены модели жидкого аргона при значениях параметра λ от нуля до 10^8 эВ. При увеличении параметра λ в центральной плоскости модели, перпендикулярной оси x, возникает плоская щель между двумя половинами модели, причем ширина щели постепенно возрастает. При этом из-за эффекта расплющивания слоя жидкости длина ребра (L) основного куба увеличивается, а толщина области модели, занятой атомами, уменьшается. Среднее расстояние (D) между двумя половинами модели можно оценить из условия постоянства объема жидкости

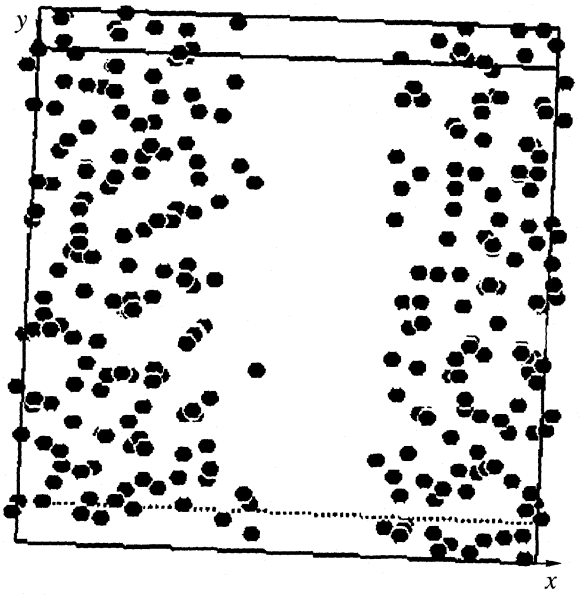


Рис. 1. Мгновенное расположение атомов в модели жидкого аргона при 90 K. Число частиц в основном кубе – 1968; параметр $\lambda = 10^8$ эВ.

$$L_0^3 = L^2(L - D), \qquad (8)$$

где L_0 – длина ребра основного куба до включения внешнего поля. Фрагмент модели при $\lambda = 10^8$ эВ показан на рис. 1. Видно, что внутри модели образовалась щель, делящая систему в основном кубе на две части.

Наличие границы раздела жидкость–вакуум приводит к появлению слоистости структуры (стратификации) в направлении, перпендикулярном поверхности. Это видно по поведению плотности жидкости, усредненной по сечениям yz, в зависимости от координаты x. На рис. 2 показана зависимость средней плотности от x для модели жидкого аргона при 90 K и значении параметра $\lambda = 10^8$. Основной куб с ребром длиной 48.925 Å был условно поделен на 100 слоев, перпендикулярных оси x. Диффузный поверхностный слой, в котором плотность падает до нуля, имеет толщину примерно 5.9 Å (среднее межатомное расстояние равно ~3.70 Å). Интересно, что стратификация охватывает всю толщину модели жидкости. Длина волны осцилляций плотности в направлении x равна 3.19 Å, и отношение 3.19/3.70 = 0.862.

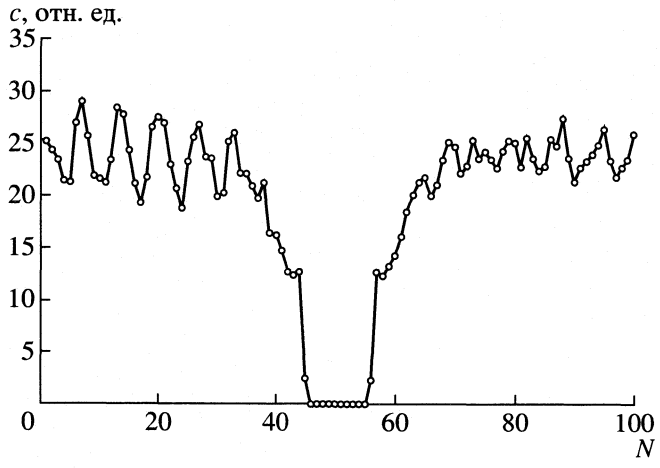


Рис. 2. Стратификация структуры жидкого аргона при 90 K; параметр $\lambda = 10^8$ эВ; N – номер слоя, c – концентрация.

Результаты расчетов с включением внешнего поля приведены в табл. 1. С увеличением параметра λ полная энергия немного возрастает. Амплитуда флуктуаций полной энергии H (стандартное отклонение) составила 0.3–0.4 эВ в расчете на модель. Непосредственно в эксперименте можно измерить величину средней энергии модели во внешнем поле λU_1 и внешнюю силу F_λ, действующую на каждую половину модели. Значение U_1 при $\lambda = 0$ определяется как предел при $\lambda \longrightarrow 0$, когда структура модели однородна. Порядок величины флуктуаций λU_1 и F_λ (стандартные отклонения) можно видеть на нескольких примерах в табл. 1. Из табл. 1 видно, что при $\lambda \geq 10^6$ эВ внешняя сила остается практически постоянной.

При расчетах следует учесть, что после окончательного разделения жидкости на плоско-параллельные слои внешняя сила F_λ состоит из двух вкладов – а) силы F_u, противоположной силе притяжения двух половин модели жидкости, и б) силы сплющивания F_s, противоположной силе расклинивания слоя жидкости толщиной $L - D$. При ширине щели между двумя поверхностями жидкости свыше 8 Å сила взаимодействия слоев, обусловленная потенциалом Леннард-Джонса, становится достаточно малой и основной вклад дает сила сплющивания F_s, удерживающая в равновесии тонкий слой жидкости толщиной $L - D$.

Силу сплющивания можно оценить следующим образом. Пусть имеется цилиндрический слой жидкости с площадью поперечного сечения s и толщиной l (у нас $l = L - D$). При небольшом сплю-

Таблица 1. Создание внутренних поверхностей раздела в моделях аргона при 90 K. Число частиц модели – 1968

λ, эВ	L, нм	D, Å	$-H$, эВ	λU_1, эВ	U_1, эВ	F_λ, эВ/Å	F_s, эВ/Å
0	4.5484	–	94.97	0	37.21	0	–
0.01	4.5762	–	92.88	0.294 ± 0.036	29.40	0.348 ± 0.063	–
0.02	4.5788		92.55	0.352	17.62	0.526	–
0.05	4.5808	0.85	92.62	0.310	6.20	0.761	–
0.1	4.5834	1.04	92.26	0.347	3.48	1.08	–
0.2	4.5888	1.25	91.62	0.347	1.74	1.13	–
0.3	4.5879	1.11	91.98	0.355	1.18	1.30	–
0.5	4.5904	1.14	91.81	0.389	0.777	1.42	–
1	4.5953	1.32	91.34	0.382 ± 0.065	0.382	1.67 ± 0.34	–
10	4.6212	2.15	89.38	0.378	0.0378	1.84	0.108
10^2	4.6697	3.54	88.08	0.171	0.00221	0.932	0.113
10^3	4.7268	5.15	86.03	0.0880	9.32×10^{-5}	0.527	0.119
10^4	4.7686	6.30	85.86	0.0516	5.16×10^{-6}	0.347	0.123
10^5	4.8542	8.60	83.74	0.0232	2.32×10^{-7}	0.139	0.132
10^6	4.8726	9.09	83.34	0.0156 ± 0.0093	1.56×10^{-8}	0.134 ± 0.113	0.134
10^7	4.8880	9.50	84.38	0.0147	1.47×10^{-9}	0.124	0.136
10^8	4.8925	9.57	83.55	0.0162	1.62×10^{-10}	0.140	0.136

Обозначения: L – длина ребра основного куба, H – полная энергия модели по отношению к неподвижным свободным атомам, вычисленная без учета вклада от внешнего поля, D – расстояние между двумя поверхностями жидкости, λU_1 – энергия жидкости во внешнем поле, F_λ – внешняя сила, действующая на поверхность.

щивании слоя его объем v остается постоянным, и $dv = d(sl) = sdl + lds = 0$. Отсюда $ds/dl = -s/l$. Изменение поверхностной энергии слоя равно $dE = 2\sigma ds$, где σ – поверхностное натяжение. Следовательно, сила сплющивания (обратная расклинивающей силе) равна

$$F_s = -dE/dl = -2\sigma ds/dl = 2\sigma s/l = 2\sigma L^2/(L - D). \quad (9)$$

В табл. 1 приведены значения силы F_λ при $\lambda = 10^6$, 10^7 и 10^8 эВ, равные 0.134, 0.124 и 0.140 эВ/Å (в среднем она равна 0.133 эВ/Å). Принимая, что при этих величинах λ силой взаимодействия поверхностей можно пренебречь (т.е. $F_s \cong F_\lambda$) и учитывая соответствующие значения L и D, можно оценить величину поверхностного натяжения в 17.6 мДж/м^2. Точность этой оценки невелика из-за большого стандартного отклонения значений внешней силы. Фактическое значение σ жидкого аргона при 90 K равно 12.7 мДж/м^2 [5].

Рассчитать значения F_s при меньших величинах λ можно с помощью уравнения, вытекающего из (9)

$$F_s \frac{L - D}{L^2} = \text{const}. \quad (10)$$

Значения F_s, найденные по этой формуле, приведены в табл. 1. Они слабо убывают с уменьшением параметра λ.

Для нахождения суммарного изменения энергии Гиббса (равного работе образования двух поверхностей раздела расплав – вакуум) следует функцию U_1 проинтегрировать по λ от нуля до таких значений этого параметра, при которых сила взаимодействия поверхностей практически исчезает. В качестве верхнего предела интегрирования можно выбрать ориентировочно значение $\lambda = 10^6$. Мы разделили интервал λ на два участка: от нуля до 1 и от 1 до 10^6. На участке $0 < \lambda < 1$ вычислили интеграл вида (5), а в интервале от 1 до 10^6 – интеграл вида (6). Интегрирование дает величину работы образования двух поверхностей раздела $\Delta G = 4.13$ эВ. Отсюда следует вычесть работу силы сплющивания, оценить которую несложно. Приближенно можно принять, что эта сила на интервале расстояний D от 5.0 до 9.1 Å почти постоянна и равна в среднем 0.121 эВ/Å. Первоначальная толщина слоя жидкости после образования щели (при $\lambda = 1000$ эВ) равнялась примерно 42.1 Å, а при $\lambda = 10^6$ толщина равна 39.6 Å; тогда работа силы расплющивания $\cong$0.30 эВ. В итоге работа образования поверхностей раздела равна 3.83 эВ.

Относя ее к площади двух образованных поверхностей $2L^2$, находим величину избыточной энергии Гиббса поверхности (т.е. поверхностное натяжение) $\sigma \cong 12.9$ мДж/м^2. Экспериментальное значение поверхностного натяжения жидкого аргона при температуре 90 K равно ~12.7 мДж/м^2 [5], т.е. получено прекрасное согласие с опытом.

По данным табл. 1 можно найти также изменение полной энергии при образовании поверхностей раздела (без учета вклада от внешнего поля). Оно равно 11.23 эВ. Отсюда надо вычесть работу сплющивания 0.30 эВ, т.е. $\Delta H = 10.93$ эВ, или 32.8 мДж/м^2. По разнице между ΔH и ΔG можно рассчитать избыточную энтропию поверхности ΔS, пользуясь соотношением $T\Delta S = \Delta H - \Delta G$. В нашем случае $T\Delta S = 19.9$ мДж/м^2 при 90 K. Поскольку $\Delta S = -(\partial \Delta G/\partial T)_p$, то отсюда $(\partial \Delta G/\partial T)_p = (\partial \sigma/\partial T)_p = -0.22$ мДж/м^2 K, и поверхностное натяжение при нагревании убывает. Если бы оно убывало линейно вплоть до нуля при критической температуре T_c, то можно было бы оценить величину T_c как 90 K + 12.9/0.22 $\cong$ 149 K. Фактическое значение критической температуры аргона равно 150.8 K, так что и здесь получено хорошее согласие с опытом.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖИДКОГО ХЛОРИДА КАЛИЯ ПРИ 1045 K

При моделировании хлорида калия применили межчастичные потенциалы Борна–Майера–Хаггинса

$$u_{ij}(r) = Z_i Z_j e^2/r + B_{ij}\exp(-r/R_{ij}) + C_{ij}/r^6 + D_{ij}/r^8, \quad (11)$$

где r – межионное расстояние, Z_i – заряд i-го иона в единицах элементарного заряда e, B_{ij} и R_{ij} – параметры отталкивания ионных оболочек пары ij. Член с C_{ij} описывает дисперсионное взаимодействие (например, диполь-дипольное), а член с D_{ij} – диполь-квадрупольное взаимодействие. Для галогенидов щелочных металлов параметры потенциалов Борна – Майера – Хаггинса рассчитаны в [6] по данным о свойствах кристаллических солей. Ранее модели жидкого KCl были построены методами Монте-Карло и молекулярной динамики в [7–9].

Примем нумерацию компонентов 1 – K, 2 – Cl. В настоящей работе параметры потенциалов взаимодействия для пар 11, 12 и 22 приняты в соответствии с [7–9] равными: $B_{11} = 1555.69$ эВ, $B_{12} = 1787.46$ эВ, $B_{22} = 1925.39$ эВ, $C_{11} = -15.17$ эВ Å^6, $C_{12} = -29.96$ эВ Å^6, $C_{22} = -77.72$ эВ Å^6, все $D_{ij} = 0$ и $R_{ij} = 0.3367$ Å. Все модели содержали по 498 ионов в основном кубе. Длина ребра основного куба устанавливалась автоматически из условия равенства нулю давления системы. Температура системы поддерживалась близкой к заданному значению 1045 K. Для установления равновесия проводили несколько молекулярно-динамических прогонов длиной 500–1000 шагов по времени, а затем строили серию моделей с различными значениями параметра λ в потенциале (1). Величина b в выражении (1) принята равной 3.000 Å^{-1}. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Создание внутренних поверхностей раздела в моделях KCl при 1045 K. Число частиц модели – 498

λ, эВ	L, нм	D, Å	$-H$, эВ	λU_1, эВ	U_1, эВ	F_λ, эВ/Å	F_s, эВ/Å
0	2.8357	–	1597.4	–	–	–	–
0.001	2.8614	–	1593.1	0.0172	17.2	0.0171	–
0.01	2.8479	–	1594.9	0.164 ± 0.025	16.4	0.154 ± 0.034	–
0.03	2.8432	–	1595.4	0.460	15.4	0.478	–
0.05	2.8398	–	1596.3	0.736	14.7	0.789	–
0.1	2.8329	–	1596.2	1.092	10.9	1.368	–
0.2	2.8334	0.30	1596.8	1.556	7.78	2.220	–
0.3	2.8361	0.38	1596.1	1.498	4.99	2.534	–
0.5	2.8408	0.52	1595.5	1.319	2.638	2.883	–
1	2.8833	1.76	1590.9	1.146 ± 0.339	1.146	2.953 ± 1.093	–
10	2.8838	1.77	1592.9	0.957	0.0957	3.509	–
10^2	2.8956	2.11	1590.3	0.617	0.00617	2.715	0.341
10^3	2.9190	2.77	1590.7	0.304	3.04×10^{-4}	1.501	0.353
10^4	2.9284	3.04	1590.5	0.207	2.07×10^{-5}	1.135	0.357
10^5	2.9809	4.48	1589.0	0.1245	1.24×10^{-6}	0.765	0.384
10^6	2.9901	4.72	1589.0	0.1148	1.15×10^{-7}	0.727	0.388
10^7	3.0224	5.58	1586.7	0.1009	1.01×10^{-8}	0.726	0.405
10^8	3.0364	5.95	1587.7	0.0924 ± 0.099	9.24×10^{-10}	0.690 ± 1.056	0.413
10^9	3.0616	6.60	1587.4	0.0665	6.65×10^{-11}	0.554	0.427
10^{10}	3.0665	6.73	1586.2	0.0564	5.64×10^{-12}	0.448	0.430
10^{11}	3.0754	6.95	1586.2	0.0603	6.03×10^{-13}	0.434	0.434

Как следует из табл. 2, значения λU_1 в процессе моделирования флуктуируют и стандартное отклонение от среднего составляет 12–20%. Интегрирование значений U_1 от 0 до ∞ (фактически до $\lambda = 10^{11}$ эВ) дает величину работы образования двух поверхностей раздела $\Delta G = 12.28$ эВ. Она относится к расплаву, находящемуся под действием внешнего поля. При $\lambda = 10^9$–10^{11} эВ сила F_λ остается практически постоянной. Это означает, что силой взаимодействия поверхностей F_u можно пренебречь и F_λ равна силе сплющивания F_s. Значения F_s, рассчитанные по формуле (10), приведены в табл. 2. Работа силы сплющивания при увеличении λ от 10^2 (когда щель уже явно видна) до 10^{11} (т.е. от исходной толщины слоя жидкости $L - D = 26.85$ Å до конечного значения 23.80 Å) равна 1.18 эВ. В итоге изменение энергии Гиббса при образовании двух поверхностей раздела составляет 11.1 эВ. Относя ее к площади двух образованных поверхностей $2L^2$, находим величину избыточной энергии Гиббса поверхности (т.е. поверхностного натяжения) $\sigma \cong 94$ мДж/м^2. Экспериментальное значение поверхностного натяжения при температуре плавления хлористого калия равно 98.4 мДж/м^2, т.е. и здесь получено хорошее согласие с опытом.

По данным табл. 2 можно найти также изменение полной энергии при образовании поверхностей раздела; оно равно 11.2 эВ. Вычитая работу расплющивания, получаем $\Delta H = 10.0$ эВ. По разнице между ΔH и ΔG можно рассчитать избыточную энтропию поверхности ΔS, пользуясь соотношением $T\Delta S = \Delta H - \Delta G$. В нашем случае $T\Delta S = -1.1$ эВ. Относительная ошибка определения величины $T\Delta S$ здесь довольно велика, поскольку значения ΔH и ΔG почти совпадают.

Наличие границы раздела жидкость–вакуум приводит к появлению слоистости структуры (стратификации) и в случае жидкого KCl. Основной куб с ребром длиной 30.754 Å был условно поделен на 100 слоев, перпендикулярных оси x. Диффузный поверхностный слой, в котором плотность падает до нуля, имеет толщину ~1.75 Å. Период осцилляций плотности ионов калия в направлении оси x со-

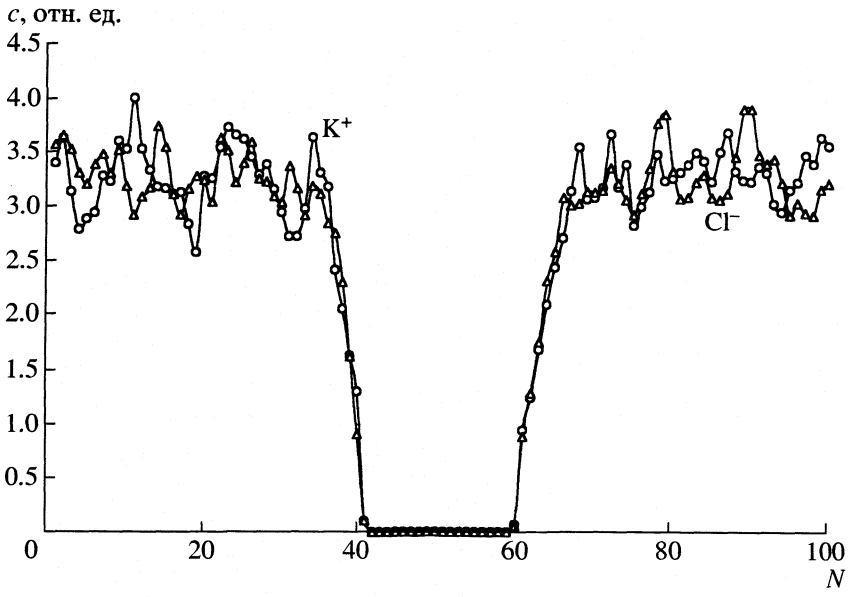


Рис. 3. Стратификация структуры жидкого KCl при 1045 K; параметр $\lambda = 10^{11}$ эВ. Отдельно показана плотность ионов K^+ и Cl^-. Обозначения см. рис. 2.

ставляет всего 1.26 Å. На рис. 3 показана зависимость средней плотности от координаты x для модели при 1045 K и значении параметра $\lambda = 10^{11}$ эВ. Средние межчастичные расстояния для пар K–K, K–Cl и Cl–Cl равны 4.43, 2.88 и 4.48 Å соответственно. Таким образом толщина поверхностного слоя в жидком KCl значительно меньше межчастичных расстояний. Это означает, что граница раздела жидкость–вакуум в ионной жидкости определена гораздо более резко, чем в случае жидкого аргона. Стратификация охватывает всю толщину модели жидкости. На рис. 3 заметно также, что поверхности раздела жидкость–вакуум немного обогащены ионами калия, то есть эти ионы обладают небольшой поверхностной активностью в жидком KCl.

СИЛА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВОБОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Визуально разделение модели на две половины и появление двух внутренних поверхностей раздела наблюдается для моделей аргона при значениях $\lambda \geq 0.2$ эВ и для моделей KCl при значениях $\lambda \geq 5$ эВ. Эти поверхности, конечно, не идеально плоские; они несколько размыты и немного флуктуируют в процессе моделирования. Образовавшиеся свободные поверхности жидкости, находящиеся на расстоянии D, взаимодействуют друг с другом (притягиваются). Сила их взаимодействия $F_u = F_\lambda - F_s$. Зависимости сил F_u от расстояния между поверхностями жидких аргона и KCl показаны на рис. 4а,б.

В случае жидкого аргона сила F_u проходит через максимум 1.73 эВ/Å (примерно 1.3×10^8 Н/м^2) на расстоянии 0.215 нм между поверхностями, а затем быстро убывает до нуля на расстояниях свыше 0.9 нм. Расчет показывает, что если частицы взаимодействуют между собой с потенциалом $u(r) = a/r^m$ и два толстых слоя вещества имеют идеально плоские параллельные поверхности, то сила взаимодействия между ними в расчете на единицу поверхности равна

$$F_u(D) = \frac{a\pi n_0^2}{(m-2)(m-3)} \frac{1}{D^{m-3}}, \qquad (12)$$

где n_0 – число частиц в единице объема. В случае аргона на не слишком малых расстояниях $m = 6$ и $F_u(D)$ должна быть пропорциональна D^{-3}. Однако график, показанный на рис. 4а, убывает медленнее на расстояниях менее 8 Å, а затем быстрее, чем дает формула (12). Причина заключается, видимо, в том, что поверхность жидкого слоя не идеально плоская.

В случае хлорида калия (см. рис. 4б) сила F_u проходит через максимум на расстоянии между поверхностями, которое немного меньше межчастичного расстояния K – Cl (~2.90 Å), а затем убывает практически до нуля на расстоянии 7 Å. При этом

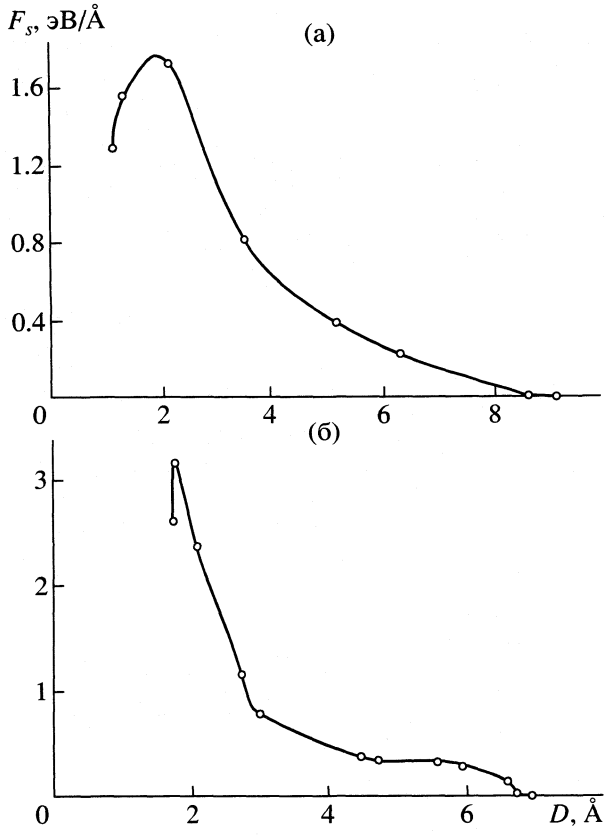


Рис. 4. Зависимость силы F_s от расстояния (D) между поверхностями жидкости: а – жидкий аргон, б – жидкий KCl.

происходит полное взаимное гашение кулоновских сил, действующих между ионами.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ ХЛОРИСТЫЙ КАЛИЙ – АРГОН

С целью получить более наглядное представление о свойствах поверхностного слоя мы провели моделирование трехкомпонентной системы KCl–Ar при 1045 K. Система состояла из 549 частиц в основном кубе: 249 ионов K^+, 249 ионов Cl^- и 51 частицы аргона. Для пар K–K, K–Cl и Cl–Cl выбрали те же потенциалы, что и для хлорида калия, а для всех пар, включающих аргон, применили потенциал Леннард-Джонса (7) с одинаковыми параметрами; величина $\lambda = 10^{11}$ эВ. После релаксации в течение 40000 шагов длина ребра куба стала равной 33.095 Å, среднее давление 0.079 ГПа. Распределение концентраций частиц компонентов, усредненных по слоям, перпендикулярным оси x (всего взяли 100 слоев), показано на рис. 5.

Таблица 3. Коэффициенты самодиффузии D_i (см^2/с) в системах KCl и KCl – Ar при 1045 K и $\lambda = 0$ (I), 10^{11} эВ (II)

Компонент	$D_i \times 10^5$ (I)	$D_i \times 10^5$ (II)
K^+	6.28	7.05
Cl^-	7.52	6.87
Ar	27.9	83.7

Примечание. Величина 27.9 получена при плотности, равной плотности жидкого аргона при 90 K.

Для ионов калия и хлора получены примерно такие же распределения концентраций, что и для чистого хлорида калия. Ширина щели почти равна ширине в случае чистого KCl (см. рис. 3). Примесь аргона находится вблизи от поверхности жидкости, т.е. ведет себя как поверхностно-активная добавка. Внутри слоя жидкости аргона остается очень мало. Толщина поверхностного слоя, в котором располагается примесь аргона, составляет ~6.6 Å. Такой результат можно было ожидать, так как неполярные частицы (аргон) должны проявлять отрицательное сродство к полярному растворителю (хлористому калию).

Коэффициенты самодиффузии (D) частиц компонентов рассчитаны по наклону среднего квадрата смещения частиц $\langle \Delta r^2 \rangle$ от времени t по формуле

$$D = \langle \Delta r^2 \rangle / 6t. \qquad (13)$$

Вообще говоря, коэффициент 6 в формуле (13) относится к случаю трехмерной диффузии. В нашем же случае имеет место промежуточный случай между трехмерной и двумерной диффузией, для которой берут коэффициент 4. Результаты расчетов при $\lambda = 10^{11}$ эВ приведены в табл. 3 в сравнении с данными для компактного хлорида калия (при $\lambda = 0$) и чистого аргона при 1045 K, но при такой же плотности (для аргона), как при 90 K. Из табл. 3 следует, что коэффициенты самодиффузии ионов калия и хлора близки к данным для компактной жидкости, а у аргона на порядок больше, чем у ионов калия и хлора, и в 3 раза больше, чем у аргона при 1045 K и плотности жидкого аргона при 90 K. Следовательно, это превышение для аргона связано с наличием свободных границ раздела и обусловлено самодиффузией по поверхности.

Таким образом, предложенный выше метод молекулярно-динамического определения поверхностного натяжения оказался вполне пригодным для расчетов поверхностной энергии, поверхностного натяжения и избыточной энтропии поверхности раздела жидкость–вакуум. В случае жидкого аргона удалось получить также хорошую оценку для критической температуры вещества. Для жидкого хлорида калия энтропийный вклад в избыточную энергию Гиббса поверхности очень мал (видимо, из-за высокой критической температуры) и не может быть надежно определен. Молекулярные силы взаимодействия плоских поверхностей жид-

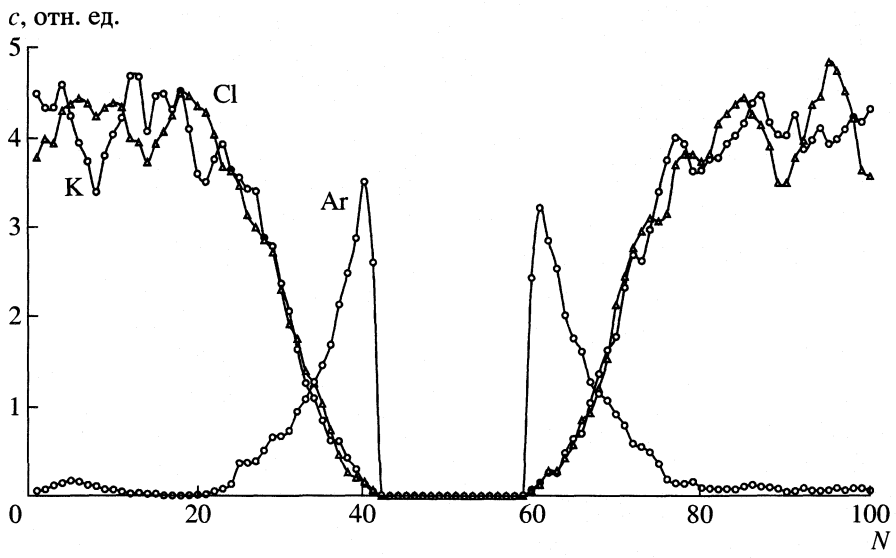


Рис. 5. Распределение концентраций ионов K^+, Cl^- и атомов Ar в модели раствора KCl – Ar при 1045 K в направлении, перпендикулярном поверхности жидкость–вакуум. Видна сильная адсорбция аргона на поверхности. Обозначения см. рис. 2.

кости быстро убывают при увеличении ширины щели и пренебрежимо малы уже на расстоянии от 9 до 10 Å.

На примере тройной системы хлористый калий – аргон удалось получить эффект сегрегации поверхностно-активного вещества (аргона) на границе раздела жидкость–вакуум и обнаружить наличие самодиффузии по поверхности.

Мы полагаем, что этот метод будет менее пригодным для сильно вязких жидкостей, например силикатов, поскольку для вязких жидкостей характерен гистерезис свойств и в этом случае затруднительно осуществить обратимое расплющивание слоя, так что может потребоваться очень длительная релаксация моделей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белащенко Д.К.* // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 7. С. 941.
2. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1390.
3. *Verlet L.* // Phys. Rev. 1967. V. 159. № 1. P. 98.
4. Химическая энциклопедия. Т. 1. / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Изд-во Советская энциклопедия. 1988.
5. Справочник химика. Т. 1. / Под ред. Б.П. Никольского. М.-Л.: ГХИ, 1962.
6. *Fumi F.G., Tosi M.P.* // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. P. 31–43, 45–52.
7. *Woodcock L.V., Singer K.* // Trans. Far. Soc. 1971. V. 67 (577). P. 12.
8. *Adams D.J., McDonald I.R.* // J. Phys. C: Solid State Physics. 1974. V. 7. P. 2761.
9. *Woodcock L.V., Angell C.A., Cheeseman P.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 65(4). P. 1565.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1492–1495

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:536.658

АДСОРБЦИЯ БЕНЗОЛА НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 300–473 K

© 2004 г. Б. В. Кузнецов, А. А. Морева

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

Поступила в редакцию 04.07.2003 г.

Адсорбционно-калориметрическим методом измерены изотермы и дифференциальные теплоты адсорбции бензола на активированном угле при температурах 300–473 K. Показано, что количество бензола, адсорбирующегося с энергией свыше 40 кДж/моль, уменьшается по мере роста температур от 4.2 до 2.0 ммоль/г, в соответствии с уменьшением числа центров адсорбции, способных удерживать молекулы бензола с довольно большой энергией, по крайней мере, вдвое. Изотерма и теплота адсорбции при 300 K измерены до давления насыщенного пара. Установлено, что при 300 K и заполнении, большем 4.2 ммоль/г теплота адсорбции становится ниже теплоты конденсации, достигая значений 2–2.5 кДж/моль, свидетельствующих об отсутствии в порах угля капиллярной конденсации.

Адсорбция паров низкомолекулярных веществ из газовой фазы в широком интервале температур на адсорбентах с различной химической природой и геометрической структурой, несмотря на многочисленные работы, остается мало изученной. Опубликованные ранее работы позволили установить с помощью адсорбционно-калориметрических измерений закономерности изменения адсорбционных свойств с температурой при донорно-акцепторном взаимодействии с широкопористыми [1, 2] и мезопористыми [3] кремнеземами, при взаимодействии электронодонорных веществ с нейтральными поверхностями графитированной сажи [4] и фторированного углеродного волокна [5]. В данной работе приводятся экспериментальные результаты измерений изотерм и дифференциальных теплот адсорбции бензола на микро- и мезопористом угле в интервале температур 300–473 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все измерения проводили на объемно-капиллярной аппаратуре с калориметром ДАК-1-1А. Аппаратура и методика измерений подробно описаны в [6]. Изотермы и дифференциальные теплоты адсорбции измеряли одновременно. Величины адсорбции рассчитывали с учетом температурного градиента, который определяли заранее двухкратной калибровкой рабочего и измерительного объемов гелием: первый раз – при 300 K в рабочем и измерительном объемах, второй – при заданной в рабочем объеме и при 300 K в измерительном объеме. По результатам этих калибровок рассчитывали эффективную (среднюю) температуру рабочего объема [7].

Фурфуроловый адсорбент сферический (ФАС) предварительно вакуумировали при 473 K до 10^{-4} мм рт. ст. При этих же условиях проводили регенерацию образца, так как измерения при разных температурах выполняли на одной и той же навеске. Воспроизводимость повторных измерений при той же температуре свидетельствует о полной регенерации образца. Его поверхность, определенная нами методом БЭТ [8] по низкотемпературной адсорбции азота на электромагнитных весах [6], равна 1250 м^2/г. В качестве адсорбата использовали бензол с категорией чистоты “для хроматографии”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1, 2 представлены измеренные в интервале от 300 до 473 K изотермы адсорбции бензола на ФАС. Изотерма при 300 K (рис. 1) относится к изотермам первого типа по классификации ИЮПАК [9] с протяженной узкой петлей гистерезиса, десорбционная ветвь которого симбатна адсорбционной ветви вплоть до $p/p_s = 0.05$. Это подтверждает наличие в угле микро- и мезопор. При более высоких температурах изотермы имеют тот же вид (рис. 2), только по мере увеличения температуры адсорбция снижается, причем петля гистерезиса заметна и при 473 K.

Зависимости дифференциальных теплот адсорбции от заполнения представлены на рис. 3 и 4. Все они характеризуются высокими начальными значениями теплот адсорбции (~80 кДж/моль), которые быстро падают до ~60 кДж/моль при поверхностной концентрации бензола ~1.5 ммоль/г при 300 K (рис. 3) и ~0.5 ммоль/г при 473 K (рис. 4). Далее в температурном интервале от 300 до 373 K теплоты адсорбции еще незначительно снижают-

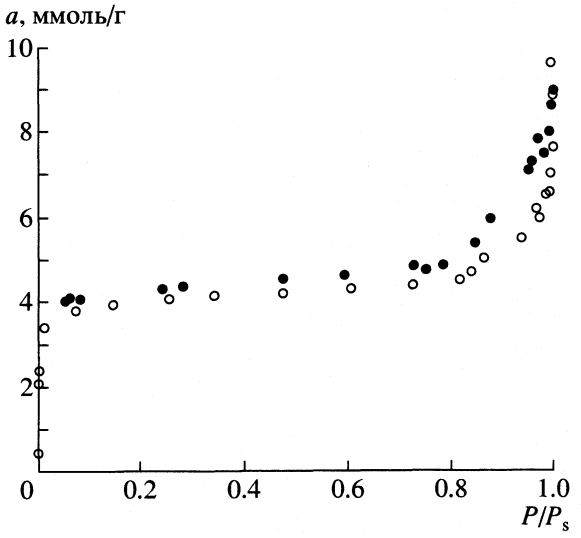


Рис. 1. Изотерма адсорбции бензола на ФАС при 300 K. Здесь и далее черные точки – десорбция.

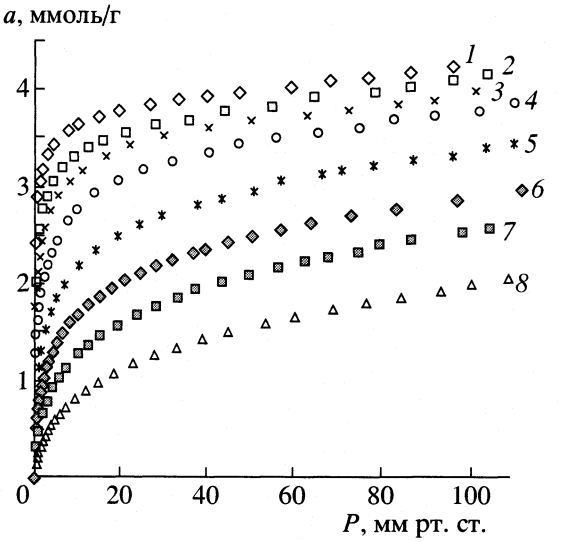


Рис. 2. Изотермы адсорбции бензола на ФАС при различных температурах: *1* – 323, *2* – 343, *3* – 353, *4* – 373, *5* – 398, *6* – 423, *7* – 448, *8* – 473 K.

ся до ~55 кДж/моль на большом протяжении заполнений и после этого быстро падают, достигая значения теплоты конденсации бензола (L) для соответствующей температуры (рассчитанные нами по рекомендациям [10] величины L = 33.7 и 23.7 кДж/моль при 300 и 473 K соответственно. Причем, чем выше температура адсорбции, тем при меньших значениях концентрации адсорбированного бензола начинается это падение (рис. 3, 4).

При 398, 423, 448 и 473 K и заполнениях, больших 0.5 ммоль/г, дифференциальные теплоты адсорбции замедляют свое падение до ~52 кДж/моль и затем резко уменьшаются до уровня соответствующих теплот конденсации (рис. 4). При 398 K это происходит, когда a = 3.0 ммоль/г, а при 473 K значение a = 1.5 ммоль/г. Количество бензола, адсорбирующегося с энергией свыше 40 кДж/моль, уменьшается по мере роста температуры от 4.2 до 2.0 ммоль/г. Это соответствует уменьшению числа центров адсорбции, способных удерживать молекулы бензола с довольно большой энергией, по крайней мере, вдвое.

На основании экспериментальных данных, нами была построена зависимость величины адсорбции от температуры при q_v = 40 кДж/моль (рис. 5, кривая *1*), что приблизительно соответствует на кривых $q_v = f(a)$ точке перегиба при резком падении теплот адсорбции до уровня теплоты конденсации. Эту величину адсорбции можно считать близкой к емкости монослоя или емкости микропор в адсорбционной теории Дубинина. Полученная кривая состоит из двух приблизительно прямолинейных участков и имеет точку излома при 370 K, что на 16.7 K выше нормальной температуры кипения. На рис. 5 представлены также величины емкости монослоя α_m (кривая *2*), рассчитанные из изотерм адсорбции при 300, 323, 343, 353 и 373 K при формальном применении уравнения БЭТ [8]. Они близки к величинам, полученным на основе кривых рис. 3, 4 при постоянном значении q_v = 40 кДж/моль.

Из изотерм адсорбции бензола на ФАС были рассчитаны изостерические теплоты адсорбции при различных заполнениях. Так как изостеры нелинейны, то они были разбиты на два температурных интервала: 300–373 и 398–473 K; соответственно получены две зависимости изостерических теплот от поверхностной концентрации. Рассчитанные изостерические теплоты неплохо совпадают с экспериментальными калориметрическими

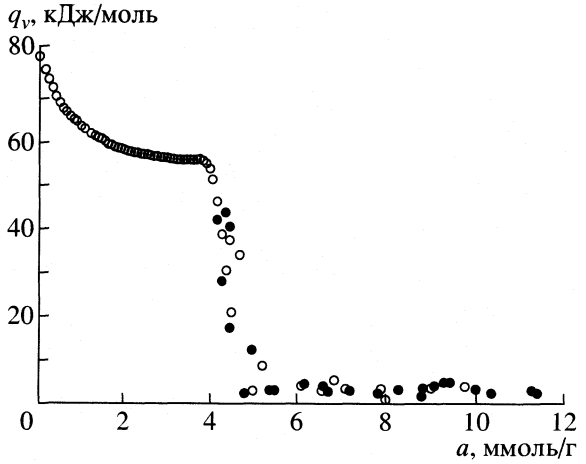


Рис. 3. Дифференциальная теплота адсорбции бензола на ФАС при 300 K.

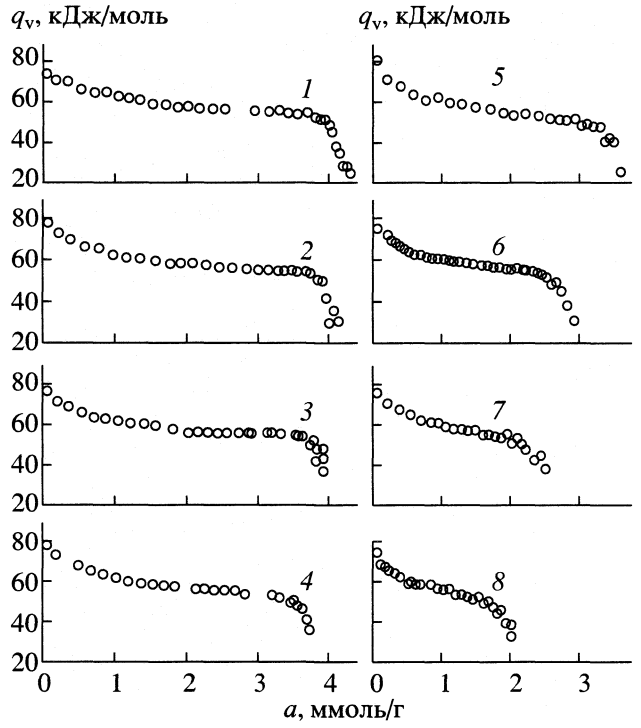


Рис. 4. Дифференциальные теплоты адсорбции бензола на ФАС при различных температурах; *1–8* – см. рис. 2.

данными для 343 и 448 K, близкими к средним температурам указанных интервалов. Вероятно, искривление изостер в широком интервале температур связано с изменением механизма адсорбции вблизи нормальной температуры кипения бензола и, как следствие, с изменением состояния адсорбата.

При 300, 323 и 343 K дифференциальные теплоты адсорбции бензола опускаются даже ниже теплот конденсации. Так, при 300 K это происходит при заполнениях, бóльших 4.2 ммоль/г, и относительном давлении от 0.4 до 1. Для 323 K соответствующее значение адсорбции составляет 3.7 ммоль/г при $p/p_s = 0.2$ и 3.4 ммоль/г при 343 K и $p/p_s = 0.03$. Авторами [11, 12] была изучена адсорбционная деформация системы ФАС–бензол при 293 K. При относительных давлениях от 0 до ~0.1 наблюдалось сжатие образца, при $p/p_s > 0.1$ – расширение. Адсорбционную деформацию авторы считают следствием суммирования сил дисперсионного взаимодействия адсорбированных молекул с атомами твердого тела и между собой. Вклад этих взаимодействий зависит от заполнения микропор адсорбированными молекулами. Вероятно, аномально низкие теплоты адсорбции, наблюдаемые нами, можно объяснить расширением образца, которое требует затраты энергии.

Структурные интегральная и дифференциальная кривые рассчитаны по уравнению Томсона–Кельвина [6]. Из них видно, что преобладают микропоры диаметром до ~15 Å. В [13] показано, что в порах с эффективным радиусом, меньшим 18–19 Å, капиллярная конденсация термодинамически невозможна. Однако в нашем случае на образце ФАС общий объем пор составляет ~0.68 $см^3$/г (см. рис. 1), а объем микропор, рассчитанный по методу Дубинина [13], равен 0.37 $см^3$/г. Следовательно, почти половину от общего объема пор составляют мезопоры.

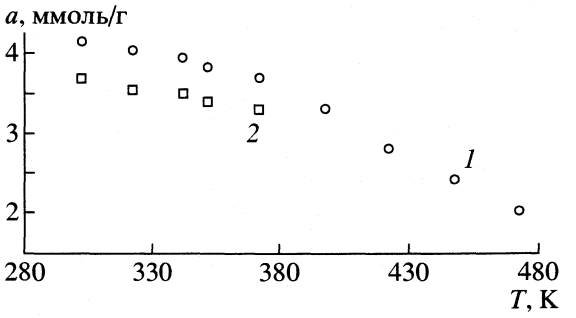


Рис. 5. Емкость монослоя при различных температурах адсорбции: *1* – оценка по кривым дифференциальных теплот адсорбции, *2* – расчет по БЭТ.

В работе [14] экспериментально показано, что на исследованных авторами микро- и мезопористых активированных углях капиллярная конденсация воды не происходит ни в микро-, ни в мезопорах. Там же отмечено, что изотермы адсорбции воды на образцах с микропорами диаметром, меньшим 7 Å, не имеют гистерезиса. Об отсутствии капиллярной конденсации бензола в мезопорах, по-видимому, свидетельствуют наблюдаемые нами дифференциальные теплоты адсорбции бензола (2–2.5 кДж/моль) в области больших заполнений. Они ниже теплоты его конденсации. В угле ФАС при 300 K и относительном давлении бензола, большем 0.4, когда процесс адсорбции сопровождается увеличением объема образца [11], стенки мезопор становятся лабильными, что делает невозможным образование менисков. Это приводит к изменению наноструктуры образца, которое является, по-видимому, причиной возникновения узкой и продолжительной петли гистерезиса при десорбции бензола (рис. 1).

Подобный эффект наблюдали авторы [15] при адсорбции воды на углеродном волокне. Они назвали этот эффект эндотермическим набуханием, когда за счет разрушения слабых ван-дер-ваальсовых связей между частицами углерода происходит проникновение адсорбата между волокнами. Сходное явление проникновения бензола между слоями графитированной сажи наблюдали в [4]. Таким образом, при адсорбции бензола происходит ограниченное набухание активированного угля, которое не вызывает деградации структуры, так как образец легко регенерируется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Деркауи А., Киселев А.В., Кузнецов Б.В.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 159.
2. *Кузнецов Б.В., Муххамед А.К.Я.* // Там же. 1997. Т. 71. С. 1182.
3. *Кузнецов Б.В., Нинь Ань Туан, Никитин Ю.С.* // Там же. 1990. Т. 64. С. 1844.
4. *Derkaui A., Kiselev A.V., Kuznetsov B.V.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1985. V. 81. P. 1685.
5. *Кузнецов Б.В., Морева А.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 1879.
6. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М.: Мир, 1990. Ч. II–III. С. 46–106.
7. *Нинь Ань Туан* // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1990.
8. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
9. *Грег С., Синг К.С.В.* // Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. С. 310.
10. Termodynamic Tables – Hydrocarbons. The Texas A & M University System College Station, TX 77843–3111. 1990. V. 6. P. m 3200.
11. *Фомкин А.А., Регент Н.И.,Синицын Н.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 6. С. 1018.
12. *Регент Н.И., Пулин А.Л., Синицин В.А., Фомкин А.А.* // Тез. докл. VIII Межд. конф. "Теория и практика адсорбционных процессов". М., 1997. С. 200.
13. *Дубинин М.М.* // Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ, 1972. С. 128.
14. *Kaneko K., Hanzawa Y., Iiyama T. et al.* // Adsorption. 1999. Т. 30. С. 85.
15. *Полякова И.Г., Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е.* // Теорет. и эксперим. химия. 1994. Т. 30. С. 85.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1496–1499

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 661.183.123.2: 620.193.94

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СУЛЬФОКАТИОНИТОВ

© 2004 г. Б. Х. Черчес, В. З. Радкевич, Л. Н. Шаченкова, Г. К. Березовик, В. П. Сокол, Ю. Г. Егиазаров

Национальная академия наук Беларуси, Институт физико-органической химии, Минск

Поступила в редакцию 11.07.2003 г.

Разработан метод определения термической стабильности сульфокатионитов, основанный на нагревании воздушно-сухого образца ионита в токе инертного газа и обесцвечивании раствора $KMnO_4$ продуктами термодеструкции, обладающими восстановительными свойствами.

Термическую стабильность сульфокатионитов можно определять разными методами. В работах [1–3] влияние природы катиона на устойчивость гранульных сульфокатионитов при их нагревании на воздухе изучено методом дифференциальной термогравиметрии (ДТГ). Сделан вывод о том, что солевые формы обладают более высокой термостабильностью по сравнению с Н-формой. Однако возможности термогравиметрического метода ограничены. Он позволяет определять лишь некий температурный интервал, в пределах которого происходит разрушение ионита в связи с тем, что потеря массы образца за счет его термической деструкции часто начинается раньше, чем завершается десорбция молекул воды, прочно связанных с функциональными группами ионита. Прочность этой связи обусловлена взаимодействием молекул воды с противоионами по ион-дипольному типу (первый гидратный слой).

В наших работах для определения термостабильности сульфокатионитов использован масс-спектрометрический метод [4, 5], который исключает возможность протекания окислительных реакций и отличается высокой чувствительностью. Однако результаты при глубоком вакууме (10^{-7} Торр) могут существенно отличаться от полученных при атмосферном давлении.

Поскольку сведения о пороге термического разрушения сульфокатионитов имеют весьма важное практическое значение, нами разработан метод определения их термостабильности, основанный на нагревании воздушно-сухого образца ионита в токе инертного газа и обесцвечивании раствора $KMnO_4$ продуктами термодеструкции, который позволяет избежать недостатки термогравиметрического и масс-спектрометрического методов. Определение термической стойкости образцов сульфокатионита проводили также термогравиметрическим и масс-спектрометрическим методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На основе водородной формы гранульных сульфокатионитов КУ-2-8 (гелевая структура) и DOWEX msm 31 (макропористая структура) с обменной емкостью (ОЕ) 4.8 и 4.4 мг-экв/г соответственно, а также волокнистого сульфокатионита ФИБАН К-1 (ОЕ 3.1 мг-экв/г), синтезированного по методике [6], методом ионного обмена в присутствии конкурирующего катиона (H^+) готовили образцы, содержащие разные количества катионов M^{z+} (где M^{z+} – Mg^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} и Al^{3+}).

Модифицирование сульфокатионита полизарядными катионами в присутствии конкурирующего катиона H^+ проводили с целью подавления гидролиза катионов M^{z+} в используемых водных растворах хлоридов или нитратов (общая нормальность растворов равна единице).

Полностью замещенные Mg-, Fe-, Cr- и Al-формы получали путем исчерпывающей обработки образцов Н-формы ионита в протоке 1 н. растворами хлоридов или нитратов соответствующих металлов. После обмена образцы отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и отсутствия ионов Cl^- или NO_3^- в промывных водах.

Состав частично замещенных образцов устанавливали по разности концентраций катионов в растворе до и после обмена, которые определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе фирмы “Varian”.

В соответствии с разработанным нами методом определения термостабильности сульфокатионитов навеску воздушно-сухого образца загружали в U-образный реактор, изготовленный из молибденового стекла и снабженный ртутным термометром. Для нормального погружения ртутного шарика в слой исследуемого образца потребовались разные навески: 2 г для гранульных ионитов и 0.5 г для волокнистого.

Реактор с ионитом помещали в масляный термостат и начинали пропускать через него азот со скоростью 30 мл/мин, предварительно осушенный и очищенный от кислорода в колонках с прокаленным $CaCl_2$ и восстановленным никелевым катализатором. После реактора газовый поток поступал в склянку Дрекселя (диаметр 20 мм, высота 80 мм) с подкисленным 0.003 н. раствором $KMnO_4$ (pH 1, объем 10 мл). Затем включали нагрев термостата, устанавливали в реакторе температуру 120°C и выдерживали образец при этой температуре в токе азота в течение 1 ч. Если при этом раствор перманганата калия не обесцвечивался, то повышали температуру еще на 10 K и снова выдерживали образец при этой температуре в токе азота в течение 1 ч. Указанную операцию повторяли до обесцвечивания раствора. Таким образом, фиксировали температуру в слое образца, при которой происходило обесцвечивание раствора $KMnO_4$ как следствие его взаимодействия с газообразными продуктами термодеструкции сульфокатионита (диоксида серы и углеводородных фрагментов), обладающими восстановительными свойствами.

Для уточнения результатов первого определения опыт повторяли, причем реактор с образцом нагревали до температуры на 10 K ниже найденной, затем повышали температуру на 5 K и выдерживали образец при данной температуре в токе азота в течение 1 ч. Если при этом раствор перманганата калия не обесцвечивался, то повышали температуру еще на 5 K и повторяли операцию.

При повторном определении фиксировали более точную температуру, при которой происходит обесцвечивание раствора $KMnO_4$. Таким образом, метод позволяет определить температуру начала термического разрушения ионита с точностью до 5 K.

Термогравиметрический анализ образцов проводили на дериватографе фирмы Паулик–Паулик–Эрдеи в интервале 20–250°C на воздухе при скорости подъема температуры 5 K/мин.

Масс-спектральный анализ продуктов, образующихся и переходящих в газовую фазу при термическом воздействии на ионит, проводили на приборе МХ 1320. Навеску ионита загружали в стандартную ампулу, выполняющую функцию реактора, и помещали в систему ввода масс-спектрометра. Нагрев образца осуществляли с помощью платиновой спирали, являющейся одновременно и датчиком температуры. За начало разрушения сульфогрупп принимали температуру, при которой прибор фиксировал появление ионов SO_2^+ (m/z-64) в газовой фазе. Масс-спектры продуктов термодесорбции и термодеструкции снимали при ионизирующем напряжении 50 В и ускоряющем напряжении 2.5 кВ.

Температура термодеструкции ($t_д$) сульфокатионитов в разных катионных формах (H, M^{z+} и xH – $y$$M^{z+}$) ($c$ – эквивалентная доля M^{z+})

КУ-2-8		DOWEX msm 31		ФИБАН К-1	
c, %	$t_д$, °C	c, %	$t_д$, °C	c, %	$t_д$, °C
H-форма					
—	140	–	145	–	130
Mg^{2+}-форма					
1.2	165	2.6	160	1.3	140
6.5	165	9.2	170	6.8	145
23.0	180	19.3	180	29.0	150
100.0	260	100.0	270	100.0	225
Fe^{3+}-форма					
1.1	150	0.8	150	1.9	135
5.1	160	7.3	160	5.2	135
19.0	175	12.4	170	26.6	145
100.0	250	100.0	225	100.0	220
Cr^{3+}-форма					
1.8	160	3.0	160	1.5	135
6.4	170	11.5	170	7.9	135
19.4	180	23.5	180	16.1	140
100.0	270	100.0	215	100.0	210
Al^{3+}-форма					
2.0	150	1.7	160	0.8	130
6.7	160	7.8	170	4.2	130
23.8	170	19.0	180	21.4	140
100.0	270	100.0	215	100.0	220

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные, полученные при определении термостабильности различных катионных форм сульфокатионитов (таблица), показывают, что с увеличением степени обмена H^+ на катионы металлов термостабильность ионита повышается. В ряде случаев введение в ионит относительно небольших количеств катионов металлов приводит к заметному повышению его термической стабильности.

Следует отметить, что сульфокатиониты характеризуются широким спектром различающихся по силе кислотных центров. Так, авторы [7] показали, что значения функции кислотности Гаммета (H_0) протонных центров H-формы волокнистого сульфокатионита ФИБАН К-1 (О.Е. 3.0 мг-экв/г) изменяются в широких пределах: от +4 до –5.8.

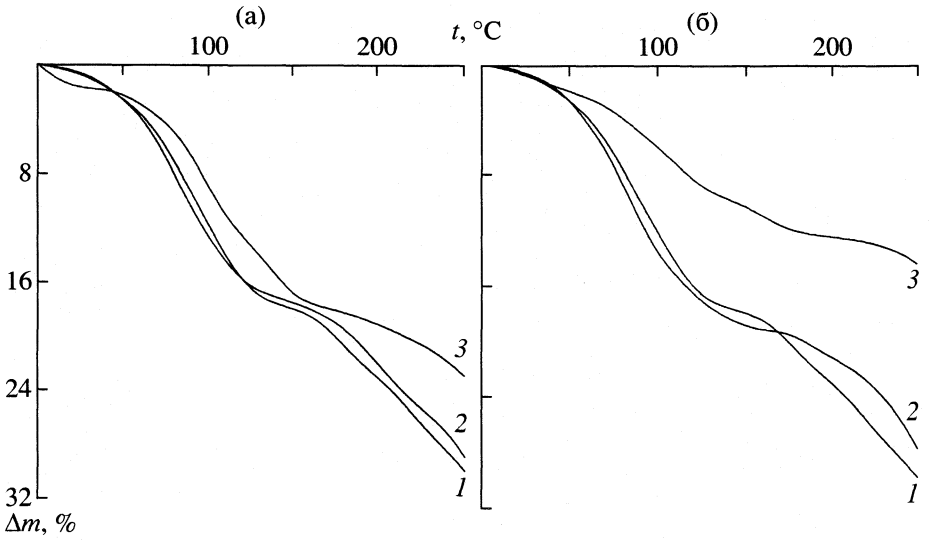


Рис. 1. Зависимости потери массы от температуры для образцов ФИБАН К-1 разного катионного состава; $M^{z+} = Mg^{2+}$ (а) и Fe^{3+} (б); *1* – 100% H^+, *2а* – 6.8% Mg^{2+}, *2б* – 5.2% Fe^{3+}, *3* – 100% M^{z+}.

Протоны сильнокислотных центров, обладающие высокой подвижностью, обмениваются на катионы M^{z+} в первую очередь. Следовательно, заметное повышение термостабильности при введении в сульфокатионит относительно небольших количеств катионов металла можно рассматривать как доказательство в пользу предположения о том, что сульфогруппы с наиболее подвижными протонами обладают наименьшей термической стойкостью.

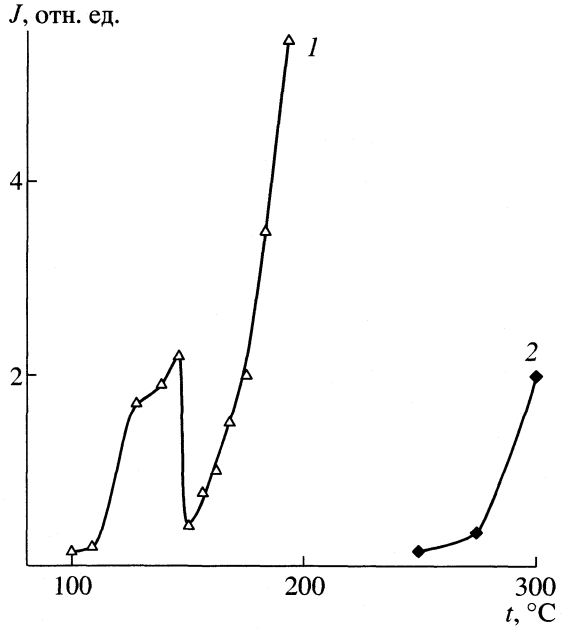


Рис. 2. Зависимости относительного содержания J ионов SO_2^+ в газовой фазе от температуры для Н- (*1*) и Mg-форм ФИБАН К-1 (*2*).

Полностью замещенные катионные формы обладают достаточно высокой термической стабильностью: температура начала деградации образцов колеблется в пределах 210–270°С. Анализ полученных данных показывает, что температура разрушения сульфокатионита зависит как от состава и структуры ионита, так и от природы обменного катиона.

На рис. 1 представлены зависимости потери массы образцов ФИБАН К-1 разного катионного состава от температуры (по данным термогравиметрического метода). Они позволяют лишь приблизительно оценить термостабильность образцов: разрушение Н-формы ФИБАН К-1 происходит при 150–170°С, образцов со степенью обмена 5–7% H^+ на катионы Mg^{2+} и Fe^{3+} – при температурах на 10–20 К выше, а полностью замещенных Mg- и Fe-форм – в области 220–250°С.

По данным масс-спектрометрического метода (рис. 2), при исследовании термостабильности Н- и Mg-форм сульфокатионита ФИБАН К-1 появление ионов SO_2^+ в газовой фазе фиксируется при 100 и 250°С соответственно (согласно предлагаемому методу термическое разрушение тех же образцов происходит при 130 и 225°С).

Наблюдаемые различия, очевидно, обусловлены тем, что в масс-спектрометрическом методе разрушение ионита фиксируется по температуре появления в газовой фазе ионов SO_2^+. Для солевых форм возможно разрушение матрицы ионита с образованием углеводородных фрагментов при более низких температурах, чем разрушение сульфогруппы. Поэтому температура разрушения Mg-формы сульфокатионита ФИБАН К-1, установленная предлагаемым методом, оказыва-

ется несколько ниже, чем полученная масс-спектрометрическим методом.

Таким образом, предлагаемый метод прост в исполнении, надежен в работе и отличается корректностью получаемых результатов при определении термической стабильности сульфокатионитов по сравнению с другими методами.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X01-244).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карпов О.Н., Тулупов П.Е., Волков В.И.* // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 7. С. 1750.
2. *Углянская В.А., Завьялова Т.А., Романенко Е.Ф. и др.* // Там же. 1981. Т. 35. № 11. С. 2868.
3. *Куренков В.Ф., Сафин А.Г.* // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 11. С. 1927.
4. *Егиазаров Ю.Г., Солдатов В.С.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. Вып. 4. С. 590.
5. *Егиазаров Ю.Г., Кравчук Л.С., Радкевич В.З. и др.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 1. С. 34.
6. *Солдатов В.С., Покровская А.И., Марцинкевич Р.В.* // Там же. 1984. Т. 57. № 9. С. 2030.
7. *Соловей О.М., Покровская А.И., Шункевич А.А., Макатун В.Н.* // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. С. 198.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1500–1505

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.6

ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОСТРОВКОВЫХ ПЛЕНОК РОДИЯ И СОСТОЯНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО ВОДОРОДА

© 2004 г. И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский, Р. Алуна

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 14.07.2003 г.

Кондуктометрическим методом показано, что адатомы меди на поверхности частиц родия заряжаются положительно. В процессе адсорбции водорода при 397–533 K выявлено изменение знака поляризации поверхности островковых пленок Rh и RhCu вследствие перераспределения водорода между поверхностью и объемом. Показано, что влияние Cu на растворение водорода зависит от температуры адсорбции и давления H_2. Установлено, что энергия активации термодесорбции H_2 с островковой пленки родия возрастает в присутствии меди с 50 до 108 кДж/моль, свидетельствуя об увеличении прочности связи H–родий.

Согласно [1–3], изменение адсорбционной способности и эффект промотирования катализатора определяются знаком заряда вводимых на его поверхность модификаторов.

С этой точки зрения, представляет интерес система Rh–Cu в виде пленки родия, на поверхность которой напыляется медь до степени покрытия 0.3–0.5 от монослоя. Ранее для RhCu-пленок и нанесенных катализаторов было установлено, что введение меди ингибирует адсорбцию водорода, но увеличивает адсорбцию CO и каталитическую активность родия в реакции окисления CO [4, 5]. В случае металлических пленок островковой структуры по изменению температурной зависимости электросопротивления можно определить знак заряда адсорбированных на поверхности частиц [6]. Этот метод применим и к биметаллическим пленкам с несмешивающимися металлами и в частности к системе Rh–Cu, поскольку в широком диапазоне температур и составов медь не растворяется в родии и не образует с ним сплавов [7].

Цель работы – кондуктометрическим методом определить знак заряда меди, введенной на поверхность родия, и изучить ее влияние на состояние адсорбированного водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки Rh и Rh–Cu получали возгонкой металлов в вакууме (~1.33×10^{-4} Па) при нагревании проволок Rh (99.9%) и Cu (99.99%) электротоком в ячейке из стекла пирекс, в стенки которой были вплавлены платиновые электроды. Для стабилизации структуры пленки подвергали термообработке при 695 K в течение 1 ч и затем проводили измерения электросопротивления r в интервале температур 350–550 K с относительной ошибкой 3–5%. Значения r воспроизводились при повышении и понижении температуры.

Температурная зависимость сопротивления островковых пленок металлов [8] описывается уравнением

$$r = AT^{-n}\exp(\varphi/kT), \quad (1)$$

где A – постоянная, $n = 1$ при термоэмиссионном механизме электропроводности, который реализуется при высоких температурах для пленок с малой эффективной толщиной, что соответствует условиям наших опытов.

Величина энергии активации электропроводности φ равна

$$\varphi = \Phi - \psi - \psi_{im}, \quad (2)$$

где Φ – работа выхода электрона, ψ – энергия сродства электрона к диэлектрической подложке, ψ_{im} – потенциал электрического изображения, действующий на электрон, находящийся в зазоре между островками металла (ψ_{im} составляет несколько процентов от величины φ).

При адсорбции простых газов на пленках Ni, Au, Ag и Pd [6] знак изменения энергии активации электропроводности $\Delta\varphi$ совпадает со знаком изменения работы выхода электрона $\Delta\Phi$, определяемой фотоэлектрическим методом, поэтому изменение φ, как и изменение Φ, характеризует поляризацию адсорбата. Величина φ рассчитывается из экспериментальных зависимостей $r = f(T)$, представленных в линейной форме

$$\ln rT = \ln A + \varphi/kT. \quad (3)$$

Зависимость $\varphi = f(T)$ получали, измеряя по 10–12 значений r в узком интервале температур (340–360, 370–390, 400–420 K и т.д.), поэтому для температурных зависимостей φ указаны средние температуры интервалов $\bar{T}$ (например, 350, 380, 410 K и т.д.).

Влияние на величину φ пленок Rh и CuRh адсорбции H_2 изучали при трех начальных давлениях водорода $p^0 = 0.13$, 0.173 и 0.48 Па и четырех температурах $\bar{T} = 397, 437, 487$ и 533 K. О поляризации водорода в ходе адсорбции судили по знаку и величине $\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi_{адс}$, где φ_0 – значение до адсорбции, $\varphi_{адс}$ – после адсорбции. Одновременно с кондуктометрическими измерениями определяли количество адсорбированного водорода.

Для характеристики прочности связи адсорбированного водорода изучали кинетику термодесорбции, используя методику работы [4]. Пленки Rh и RhCu (0.33) выдерживали в H_2 в течение 1 ч при 373 K, затем водород откачивали и в изотермическом режиме в статических условиях получали зависимости количества десорбированного водорода N_d от времени при пяти температурах в интервале от 590 до 623 K. Из линейных зависимостей N_d–t рассчитывали скорость десорбции и определяли энергию активации десорбции E_d. Эти данные дополнены расчетами кластеров (H)RhCu расширенным методом Хюккеля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 1, после нанесения меди в количестве 0.33 и 0.5 от монослоя значения φ пленки снижаются. Это означает, что адатомы и малые агрегаты меди на поверхности родия заряжены положительно. Значения φ пленки Rh увеличиваются с температурой, а для CuRh зависимости от T практически нет. Рост φ можно объяснить увеличением работы выхода электрона Ф металла: согласно [9] зависимость $\Phi = f(T)$ может быть представлена выражением

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{8\pi}{3N}\right)^{2/3}\frac{2\mu}{\hbar^2}kT^2 + \ldots. \qquad (4)$$

Поскольку в (2) ψ и ψ_{im} – постоянные величины, то из сопоставления (2) и (4) находим, что

$$\varphi = \text{const} + bT^2, \qquad (5)$$

где $b = \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{8\pi}{3N}\right)^{2/3}\frac{2\mu}{\hbar^2}k$. В этих формулах N – концентрация электронов проводимости, μ – эффективная масса электрона в металле (для родия $\mu = 25m_e$ [9], здесь m_e – масса свободного электрона). Расчет по формуле (5) дает значение $b = 3.5 \times 10^{-6}$ эВ/K^2. Проверка показывает, что для пленки родия величина φ действительно линейно зависит от T^2, а тангенс угла наклона этой зависимости равен 3.41×10^{-6} эВ/K^2 и практически совпадает с теоретическим значением. Следовательно, зависимость $\varphi = f(T)$ островковой пленки родия обусловлена температурным сдвигом положения уровня Ферми, который можно оценить по формуле (4). В случае меди $\mu = m_e$ [9], и коэффициент b мал. Отсутствие влияния температуры на значения φ биметаллических пленок свидетельствует о том, что выход электронов с поверхности CuRh-частиц происходит главным образом с адатомов или кластеров меди.

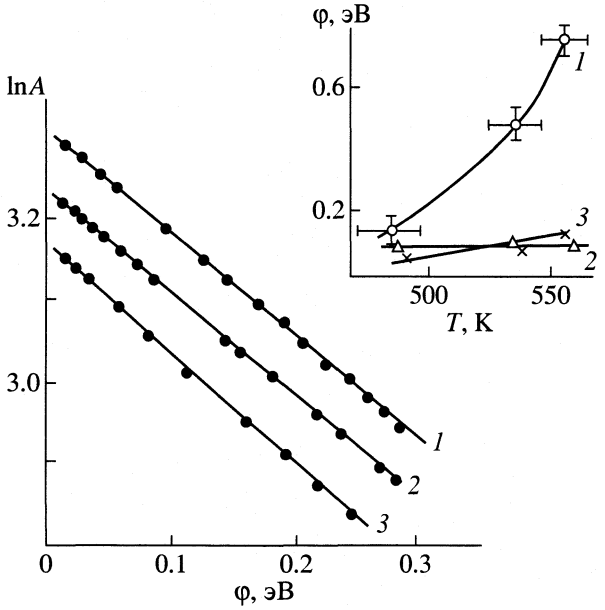


Рис. 1. Температурные зависимости энергии активации электропроводности φ островковых пленок Rh (*1*), Cu(0.3) Rh (*2*) и Cu(0.5) Rh (*3*) и линейная корреляция параметров ln$A$ и φ тех же образцов, согласно (6).

В работе [6] было показано, что предэкспонента A в уравнении (1) зависит от величины φ, и при экспоненциальном распределении островков металла по размерам формулу (1) можно записать в виде

$$r = A'\exp(-\varphi/\varphi_0)\exp(\varphi/kT).$$

Тогда первое слагаемое в уравнении (3) равно

$$\ln A = \ln A' - \varphi/\varphi_0, \qquad (6)$$

где φ_0 – константа, зависящая от наиболее вероятного радиуса островка. Величина A' включает в себя постоянные для данной пленки геометрические характеристики (длина и ширина образца) и коэффициент формулы Ричардсона [10] в формуле тока термоэмиссии, поэтому

$$1/A' \sim \frac{2\pi}{h^3}emk^2(1 - \beta_e), \qquad (7)$$

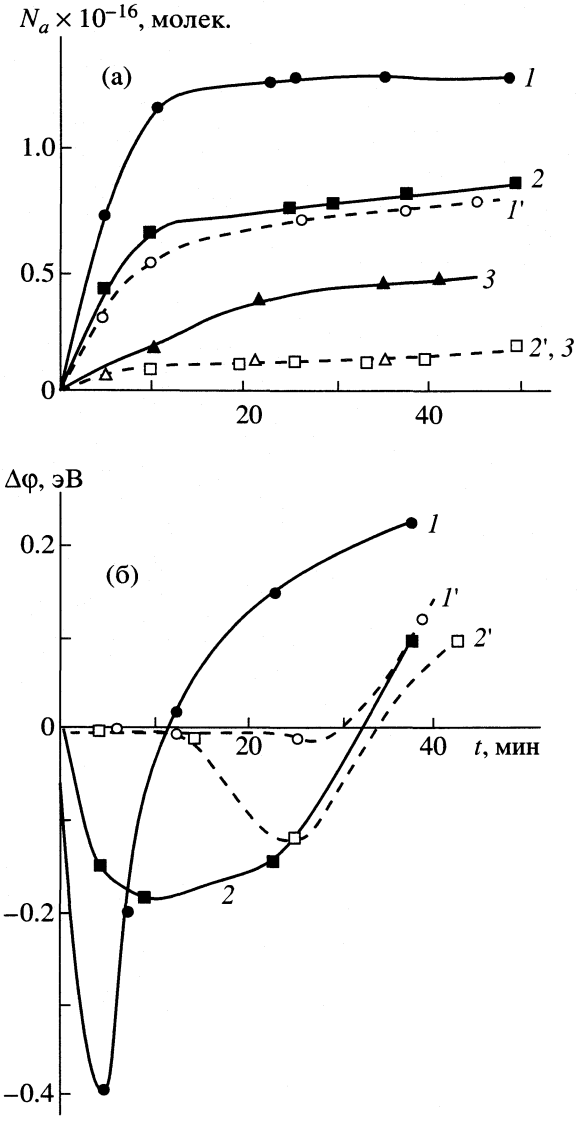


Рис. 2. Зависимости от времени количества адсорбированного водорода (а) и изменение энергии активации электропроводности (б) при адсорбции H_2 на Rh (*1–3*) и Cu(0.5)Rh (*1'–3'*) для 397 K и начальных давлений p^0 = 0.13 (*1*, *1'*), 0.17 (*2*, *2'*) и 0.48 Па (*3*, *3'*).

где β_e – коэффициент отражения (доля электронов, отражающихся от поверхности островка в объем металла).

Для определения величин A' и φ_0 использовали экспериментальные данные, полученные при изучении кинетики адсорбции H_2 на родиевой и медно-родиевой пленках. В этих опытах значения φ изменялись в зависимости от температуры и количества адсорбированного водорода. Обсуждение этих данных будет рассмотрено ниже. Здесь же проанализируем зависимости $\ln A$ от φ, которые показаны на рис. 1. Несмотря на различия в условиях измерения, эти зависимости представляют собой прямые, из которых рассчитывались значения параметров уравнения (6), приведенные ниже:

Образец	Rh	Cu(0.33)/Rh	Cu(0.5)/Rh
φ_0, эВ	0.70	0.74	0.86
A'	29.1	23.8	24.7

Видно, что значения A' для медно-родиевой пленки меньше, чем для родиевой. Согласно (7), это означает, что $\beta_e(CuRh) < \beta_e(Rh)$, т.е. коэффициент отражения электронов от поверхности родиевых частиц выше, чем от медно-родиевых, поскольку размер атомов Cu меньше размера атомов Rh, что служит дополнительным свидетельством концентрирования меди на поверхности островков родия. Увеличение φ_0 может указывать на увеличение числа дефектов n_{def} или сечения рассеяния электронов σ на дефектах поверхности Rh-частиц после нанесения на них меди, поскольку

$$\varphi_0 = m^*(v_F n_{def} \sigma R_m)^2. \quad (8)$$

Здесь m^* и v_F – эффективная масса электрона и скорость электрона на уровне Ферми соответственно, R_m – наиболее вероятный размер частиц [6]. В уравнении (8) m^* и v_F – постоянные величины, а размер Rh-частиц в присутствии меди – уменьшается, что было показано рентгенографическим методом в случае нанесенных катализаторов $CuRh/SiO_2$ [4, 5].

Кинетика адсорбции H_2. На основании результатов кондуктометрических опытов можно судить о зарядовом состоянии водорода в процессе его адсорбции на островковых пленках Rh и RhCu. Данные рис. 2 и 3 показывают влияние давления водорода в газовой фазе и температуры на количество адсорбированного водорода N_a и изменение энергии активации электропроводности адсорбентов при адсорбции.

Из рис. 2 видно, что с ростом начального давления водорода адсорбция уменьшается (прочно адсорбированный водород не удаляется откачкой при температуре опыта). Зависимости $\Delta\varphi$ от времени имеют характерный вид: в начальный период адсорбции поляризация адсорбата преимущественно отрицательная (величина φ снижается, и $\Delta\varphi < 0$), что связано с преимущественным образованием растворенной в приповерхностном объеме металла формы $H_{sub}^{\delta+}$. Последующая медленная стадия – накопление поверхностных частиц $H^{\delta+}$ и $H_2^{\delta+}$ приводит к изменению поляризации адсорбционного слоя (рост $\Delta\varphi > 0$). Введение меди снижает адсорбцию H_2, и препятствует образованию $H_{sub}^{\delta+}$.

При температурах адсорбции 437 и 533 K и низких давлениях H_2 (p^0) преобладают положительно заряженные частицы адсорбата, величина адсорб-

ции мала. С повышением давления, как и в случае 397 K, на начальной стадии адсорбции образуется форма $H_{sub}^{\delta+}$, о чем свидетельствует резкое уменьшение $\Delta\varphi$. Доля формы $H_{sub}^{\delta+}$ уменьшается в присутствии меди. Отметим, что в отличие от 397 K при 437, 487 и 533 K количество адсорбированного водорода увеличивается с ростом p^0. Наибольший рост характерен для 0.48 Па. Количество адсорбированного водорода растет и с температурой. Так, при 533 K и 0.48 Па величина N_a в 4–5 раз выше, чем при 448 K. Это увеличение, сопровождающееся ростом отрицательных значений $\Delta\varphi$ связано с активированным температурой растворением водорода, т.е. с процессом $H^{\delta+} \longrightarrow H_{sub}^{\delta+}$, на который медь практически не влияет (при 533 K и 0.48 Па кривые *5* и *5'* рис. 3 и 3б совпадают). Отсутствие влияния меди можно объяснить тем, что 533 K выше температуры Таммана меди (T_T = $= 0.34T_{пл}$ = 460 K), и подвижные атомы меди не ингибируют процесс $H^{\delta+} \longrightarrow H_{sub}^{\delta+}$.

Итак, при адсорбции водорода на родии медь препятствует образованию растворенной формы $H_{sub}^{\delta+}$, влияние меди зависит от начального давления водорода и температуры адсорбции: при $T > T_T$ образование $H_{sub}^{\delta+}$ не зависит от присутствия меди.

Кинетика десорбции H_2 представлена данными табл. 1, в которой приводятся также ранее полученные результаты для сплошных пленок. Видно, что прочность связи водорода повышается в присутствии меди: для островковых образцов значение E_d увеличивается в 2 раза, а для сплошных – в 4 раза. Количество десорбированного водорода с RhCu также выше, чем для Rh, что связано с увеличением предэкспоненты. На сплошной поверхности RhCu сохраняется и слабосвязанная форма с $E_d \simeq 36 \pm 5$ кДж/моль. Для островковой пленки это нехарактерно. Отметим, что для сплошной и островковой пленок Rh значения E_d близки (59 и 50 кДж/моль соответственно), а для RhCu – различны (250 и 108 кДж/моль). Следовательно, введение меди приводит к образованию новых центров адсорбции водорода с более высокой прочностью связи. Такими центрами, по-видимому, являются биметаллические кластеры Rh_xCu_y. Биметаллическими центрами могут быть центры типа $Cu^{\delta+} \longrightarrow Rh^{\delta-}$, на которых электронная плотность смещена от меди к родию, и атомы металлов поляризованы в соответствии с [11].

Расчеты. Заряд атомов меди в системе CuRh и влияние Cu на прочность связи атомарного водорода было проанализировано квантово-химическими расчетами методом РМХ–Гоффмана кластеров Rh_{26} и $Rh_{26}Cu_n$, где $n = 1, 2, 3, 4$, с поверхностными гранями (100) и (111). Строение кластеров

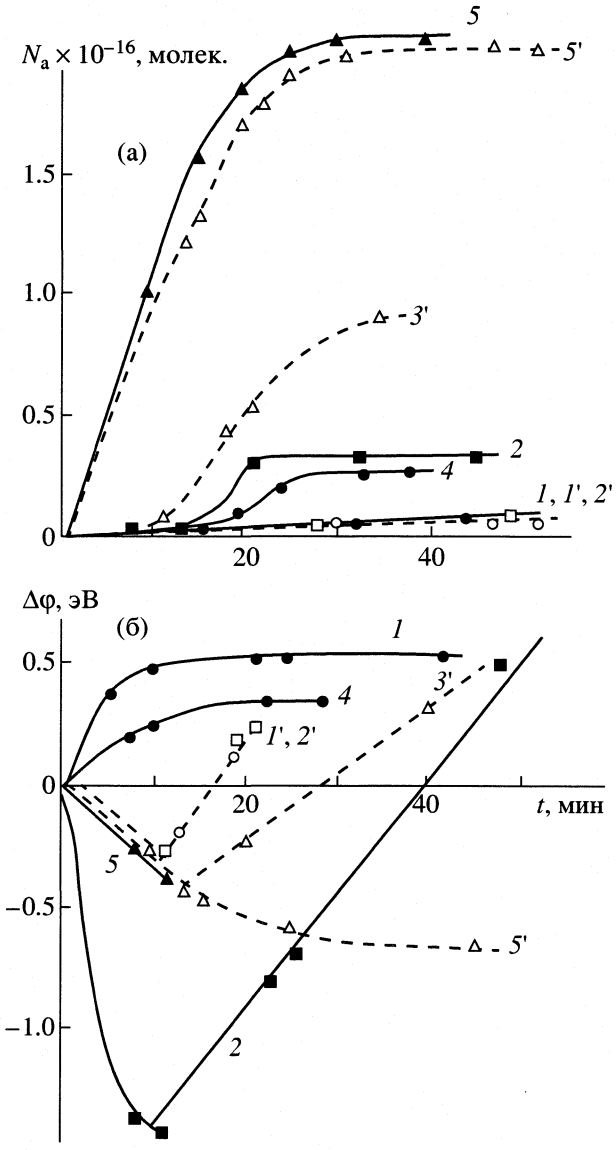


Рис. 3. Зависимости от временни количества адсорбированного водорода (а) и изменения энергии активации электропроводности (б) при адсорбции H_2 на Rh (*1–5*) и Cu(0.5)Rh (*1'–5'*) для 437 (*1–3*), 533 K (*4, 5*) и p^0 (*1, 1'*), (*2, 2', 4, 4'*), (*3, 3', 5, 5'*).

было аналогично Ni_{26} [3]. Значения орбитальных потенциалов ионизации H_{ij}(эВ) и слэйтеровских экспонент ξ для Rh были взяты из работы [12]: 7.31(5*s*), 3.39(5*p*), 10.35(3*d*)эВ и 2.135(5*s*), 2.10(5*p*), 3*d*–4.29(ξ_1),1.97(ξ_2), а для Cu: 11.4(4*s*); 6.06(4*p*), 14.0(3*d*)эВ и 2.20(4*s*, 4*p*), 5.05(3*d*).

Атомы меди располагали в различных позициях – на поверхности грани Cu_s и внутри кластера родия, моделируя "растворенную" форму Cu_v. Расстояние от поверхности для Cu варьировали ($z = -a/2$, $-a/4$, 0, $a/4$, $a/2$, a, где a – межплоскостное расстояние Rh). Результаты расчетов представлены в табл. 2. В кластере с $n = 3$ атомы Cu расположены

Таблица 1. Количество десорбированного H_2 (N_d, молек. H_2) и энергия активации десорбции (E_d, кДж/моль) для сплошных [4] и островковых пленок

Образец	T_d, K	$N_d \times 10^{-15}$	E_d
Rh	623	10	50 ± 10 (590–625 K)
	653	31	
RhCu	623	36	108 ± 8 (590–625 K)
	653	40	
Rh [4]	573	5.2	60 ± 6 (573–673 K)
	623	9.4	
RhCu [4]	573	7.7	36 (573–648 K)
	623	15.5	250 (648–673 K)

Таблица 2. Заряды атомов меди (q) в кластерах $Rh_{26}Cu_n$

n	z	q	n	z	q
грань Rh (100)			грань Rh (111)		
2	$-a/4$	0.96	1	$-a/2$	1.65
4	$-a/4$	0.76	1	$a/2$	0.36
4	$a/4$	0.61	3	$-a/2$	1.60
			3	$a/2$	0.50

Таблица 3. Энергии связи атомов H (кДж/моль) в кластерах $Rh_{26}(100)Cu$

z_H	E_1	E_2	E_3
$-a/4$	23.7	48.3	95.6
0	13.5	4.6	38.5

Примечание. Приведены величины энергии для кластеров без атома Cu(E_1), с атомом Cu при $z_{Cu} = -a/4$(E_2) и $z = a/2$(E_3). При $z_H = a/4$ и $a/2$ атомы H не адсорбируются.

в междоузлиях решетки родия, остальные – над или под узельными атомами поверхности.

Во всех случаях медь заряжена положительно, что согласуется с данными электропроводности. Заряд "растворенных" атомов меди больше, чем поверхностных, причем атомы меди Cu_v в кластере $Rh_{26}(111)$ имеют заряд +1.5, а заряды меди в кластере $Rh_{26}(100)$ меньше единицы.

Анализ кластеров $H–Rh_{26}$ и $H–Rh_{26}Cu$ с поверхностной гранью (100) также показывает (табл. 3), что медь ингибирует адсорбцию водорода на поверхности, но увеличивает прочность связи водорода, находящегося в приповерхностном объеме, т.е. энергию связи формы H_{sub}. Причем медь, локализованная на поверхности кластера, в меньшей степени увеличивает энергию связи H–металл по сравнению с "растворенной". Заряд на атоме H_{sub} – отрицательный (–0.30...–0.36 e) вне зависимости от формы Cu. Медь, находящаяся в объеме кластера H–RhCu, имеет заряд +1, а поверхностная форма Cu поляризована отрицательно (–0.4 для $z_{Cu} = a/2$). Уменьшение заряда на адатоме меди с увеличением z имеет место в кластере без адсорбата, как видно из табл. 2. Образование отрицательно поляризованных форм адатомов меди и водорода сопровождается образованием положительного заряда на атоме родия как центре адсорбции $H_{sub}^{\delta-}$ $Rh^{\beta+}$ $Cu_s^{\delta-}$, где $\beta \sim 1.75$. В этих расчетах медь находилась в междоузлии решетки родия. Следовательно, согласно расчетам в системе растворенный водород–родий–медь возможны изменение знака поляризации меди и образование катионов родия.

Таким образом, в соответствии с [1–3], электроположительные поверхностные добавки увеличивают поверхностную электронную плотность металла в окрестности примесного атома, в результате чего энергия связи адсорбата на этих местах повышается. Растворение примеси в приповерхностном слое металла снижает указанный эффект. В работе эти положения подтверждены экспериментальным и расчетным исследованием системы родий–медь. Приведенные результаты дополняют имеющиеся в литературе данные для систем платиновый металл–Cu(или Ag), обладающих особыми электрофизическими, адсорбционными и каталитическими свойствами [13–18].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ягодовский В.Д., Рэй С.К.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2358.
2. *Михаленко И.И.* Модифицирование неметаллами и металлами адсорбционных и каталитических свойств металлов VIII группы, серебра и бромида серебра: Дис. ... докт. хим. наук. М.: Российский ун-т дружбы народов, 1998. 382 с.
3. *Лебедев Н.И., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Кинетика и катализ. 1990. Т. 40. № 4. С. 590.
4. *Алуна Р., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 817.
5. *Mikhalenko I.I., Dezire O., Razvodova N.M., Yagodovskii V.D.* // Abst. 2nd Memorial G.K. Boreskov Conf. Novosibirsk, 1997. Pt. 2. P. 335.
6. *Ягодовский В.Д.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 5. С. 1093.
7. *Савицкий Е.Н., Полякова В.П., Горина Н.Б., Рошан Н.Р.* Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия, 1975. С. 196–221.
8. *Трусов Л.И., Холмянский П.А.* Островковые металлические пленки. М.: Металлургия, 1971. С. 253.
9. *Соколов А.В.* Оптические свойства металлов. М.: Изд-во. Физ.-мат. лит., 1961. С. 240.

10. *Френкель Я.И.* // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. № 4. С. 316.
11. *Ponec V.* // Adv. In Catalysis. 1983. V. 32. P. 139.
12. *Vikovic Lj., Jansen S.A., Hoffmann R.* // Langmuir. 1990. P. 752.
13. *Sinfelt G.H.* Bimetallic Discovers and Applications. N.Y.: Plenum. Press, 1983.
14. *Moss R.L., Walley L.* Adsorption and Catalysis on evaporated Alloy Films, Ed. England, 1983. P. 112.
15. *Meitzner G., Via G.H., Lytle F.W., Sinfelt G.H.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 2. P. 882.
16. *Слинкин А.А.* // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 1. С. 71.
17. *Стыценко В.Д., Коваленко О.В., Розовский А.Я.* // Там же. 1991. Т. 32. № 1. С. 185.
18. *Krolas K., Sternik M.* // Platinum Metal Rev. 1995. V. 39. № 2. P. 81.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1506–1511

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ СОРБЦИИ И СИТОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЕКСТРАНОВ НА НАНОПОРИСТЫХ КРЕМНЕЗЕМАХ

© 2004 г. Н. А. Эльтекова, А. Ю. Эльтеков

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

E-mail: anyrni@rambler.ru

Поступила в редакцию 21.01.2003 г.

При 298 K измерены изотермы кинетики и равновесия отрицательной сорбции и времена удерживания в хроматографической колонке декстранов T10, T20, T40, T70, T110, T161, T250 и T500 пористыми кремнеземами. Определены константы уравнения изотермы адсорбции и относительные коэффициенты удерживания декстранов. В рамках математической модели заполнения объема нанопор адсорбента молекулами полисахаридов с учетом соотношения гидродинамических размеров макромолекулярных клубков и поперечников входных отверстий в поры рассчитаны коэффициенты распределения макромолекул декстранов между объемным раствором и поровым пространством. Обсуждены зависимости этих коэффициентов от параметров пористой структуры сорбентов и средневесовой молекулярной массы полисахарида. Сравнение вычисленных из изотерм адсорбции констант Генри с константами, рассчитанными из времен удерживания, позволило уточнить механизм взаимодействия водно-декстрановых растворов с нанопористыми частицами кремнеземных сорбентов.

В жидкостной хроматографии узкие фракции декстранов нашли применение в качестве стандартов-реперов для калибровки упакованных колонок, предназначенных для анализа и разделения водорастворимых полимеров и, в том числе, для определения молекулярно-массового распределения полимеров и их полидисперсности [1–7]. В ряде случаев удобным элюентом служила чистая вода, хотя в последнее время в молекулярной жидкостной колоночной хроматографии чаще используют водно-метанольные либо водно-ацетонитрильные подвижные фазы.

Макромолекула полисахаридов – декстранов состоит из остатков моносахарида *D*-глюкозы, соединенные между собой преимущественно гликозидными α–1,6-связями. Однако мостиками между моносахаридами в цепи полисахарида могут служить также гликозидные α–1,4- и α–1,3-связи. Последние могут приводить к значительной разветвленности полимерной цепочки полисахарида. Степень разветвленности зависит от способа и условий получения полисахарида. В состав плазмы крови, как известно, входят декстраны, молекулярная масса которых лежит в пределах от 40000 до 70000.

В хроматографическом процессе с использованием водных сред в качестве подвижной фазы последовательность выхода компонентов анализируемой смеси регулируется проявлением межмолекулярных сил различной природы [5, 7]. Для целей оптимизации хроматографического анализа важно выяснить на молекулярном уровне влияние химической природы компонентов смеси на их удерживание хроматографической насадкой, а в случае ситовой (эксклюзионной) хроматографии выяснить влияние пористой структуры сорбента на разделение смесей полисахаридов.

В частности, представляет интерес выяснить механизм хроматографического разделения водорастворимых полисахаридов на нанопористых кремнеземах. Для этого в данной работе была изучена сорбция декстранов из водных растворов нанопористыми кремнеземными сорбентами в статических и динамических условиях и были сопоставлены полученные результаты.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Ситовая жидкостная хроматография (СЖХ) – одна из разновидностей отрицательной молекулярной хроматографии (ОМХ) макромолекул определяется стерическими молекулярно-ситовыми эффектами, а именно, невозможностью больших молекул полимера проникать в поры сорбента, размер входных отверстий которых меньше поперечника (эффективного диаметра) макромолекулярного клубка. Это приводит к тому, что большие макромолекулы полимера выходят из колонки раньше макромолекул меньших размеров. Вследствие этого эффекта измеряемые в статических адсорбционных опытах величины избыточной адсорбции n^σ отрицательны,

так как c – равновесная концентрация полимера в объемном растворе становится больше исходной концентрации c_0

$$n^\sigma = (c_0 - c)V/m, \quad (1)$$

где V – объем раствора полимера, m – навеска адсорбента, c_0 и c – исходная и равновесная концентрации полимера в мг/мл соответственно.

Измеренные в опытах по СЖХ времена удерживания t_R полимера меньше t_0 – времен удерживания низкомолекулярного неудерживаемого растворенного вещества и, следовательно, относительный коэффициент удерживания K' (коэффициент емкости) меньше нуля

$$K' = (t_R - t_0)/t_0. \quad (2)$$

или

$$K' = (V_R - V_0)/V_0, \quad (3)$$

где V_R и V_0 – удерживаемые объемы полимера и неудерживаемого низкомолекулярного вещества соответственно.

В адсорбционной хроматографии в качестве параметра удерживания используют также термодинамическую константу Генри (K_H, мг/л) [8–13]

$$K_H = (V_R - V_0)/m, \quad (4)$$

где m – масса сорбента в хроматографической колонке (г).

В случае ОМХ значения K_H также меньше нуля. В [7] показано, что ОМХ может быть обязана более сильному взаимодействию молекул элюента с поверхностью адсорбента по сравнению с взаимодействием молекул аналита (растворенного анализируемого вещества в пробе) с той же поверхностью. Поэтому разделение в колонке низкомолекулярных слабоадсорбирующихся веществ иногда может протекать в условиях ОМХ, т.е. при $t_R < t_0$.

В СЖХ мерой доступности пор хроматографического сорбента для макромолекул полимера служит коэффициент распределения K_p. В [14] показано, что

$$K_p = V_i/V_s, \quad (5)$$

где V_i – доступный для молекул полимера объем пор, V_s – общий объем пор (объем пор, доступный для молекул неудерживаемого низкомолекулярного вещества и для молекул элюента, т.е. подвижной фазы). Было показано [14], что

$$V_i = V_R - V_0 + V_s, \quad (6)$$

тогда

$$K_p = [(V_R - V_0)/V_s] + 1. \quad (7)$$

Таблица 1. Характеристики структуры кремнеземных адсорбентов: диаметр пор (d_p, нм), объем пор (V_p, см^3/г) удельная поверхность (S, м^2/г)

Адсорбент	d_p, нм	V_p, см^3/г	S, м^2/г
Силикагель КСМ5	3.2	0.6	720
Силикагель КСК2	14	1.2	340
Силохром С80	55	1.5	105

Из выражения (7) можно рассчитать наименьшее значение $V_{R,0}$ для СЖХ, при котором $K_p = 0$, а именно

$$V_{R,0} = V_0 - V_s. \quad (8)$$

Анализ начальных линейных участков изотерм отрицательной (ситовой) сорбции позволяет оценить значение коэффициента распределения $K_{p,a}$ как отношение

$$K_{p,a} = c_s/c = (n^\sigma + V_s c)/V_s c, \quad (9)$$

где c_s и c – равновесные концентрации полимера в порах сорбента и в объемном растворе соответственно. Откуда следует, что

$$K_{p,a} = (n^\sigma/V_s c) + 1. \quad (10)$$

Для начальных линейных участков изотерм сорбции $n^\sigma/c = K_H$, где величина K_H имеет знак минус для случая отрицательной сорбции.

Тогда

$$K_{p,a} = (K_H/V_s) + 1. \quad (11)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве адсорбентов взяты два образца нанопористых силикагелей марки КСК2 и КСМ5 из набора "для хроматографии" (Реахим, Россия) и пористый кремнезем – силохром С80 (завод Люминофор, Ставрополь, Россия). Структурные характеристики адсорбентов приведены в табл. 1.

Удельную поверхность кремнеземных адсорбентов КСК2 и С80 рассчитывали методом БЭТ по данным низкотемпературной адсорбции аргона. Адсорбцию аргона измеряли с помощью прибора "Ареатрон" (Франция). Объем пор и усредненный диаметр пор этих кремнеземов вычисляли на основании анализа порограмм. Порограммы получены с помощью ртутного порометра. Структурные характеристики образцов КСМ5 взяты из заводского паспорта.

Адсорбтивами служили декстраны со средневесовыми молекулярными массами (M_w) 9300, 22300, 44400, 69500, 106000, 154000, 253000 и 532000, а также дисахарид – лактоза. В адсорбционных и хроматографических опытах растворителей служила тридистиллированная вода. При

Таблица 2. Характеристики декстранов (фирма Фармация, Швеция): M_w и полидисперсность – $n = M_w/M_n$, где M_w – средневесовая молекулярная масса и M_n – среднечисловая молекулярная масса

Декстран	M_w	n
T10	9300	1.63
T20	22300	1.49
T40	44400	1.54
T70	69500	1.76
T110	106000	1.40
T161	154000	1.79
T250	253000	2.25
T500	532000	2.81

приготовлении исходных растворов добавляли азид натрия, содержание которого в растворе составляло 0.08%. Характеристики декстранов приведены в таблице 2.

В адсорбционных измерениях для определения концентраций растворов использовали лабораторный жидкостной интерферометр ЛИР-2 (ЛОМО, С.-Петербург, Россия). Для калибровки интерферометра в калиброванных мерных колбах при 298 K готовили водные растворы декстранов и измеряли соответствующие им показания по шкале интерферометра. Полученный график калибровочной зависимости показания по шкале интерферометра от концентрации декстрана в воде использовали для определения изменения концентрации декстрана в воде в результате сорбции.

В адсорбционных опытах в пробирки с притертыми пробками помещали навески адсорбента в количествах от 0.1 до 0.3 г, приливали от 2 до 6 мл водного раствора декстрана и выдерживали при температуре 298 K до установления равновесия.

Величину избыточной адсорбции по Гиббсу (Г) вычисляли по изменению концентрации водных растворов декстранов в результате контакта раствора с адсорбентом по формуле (1).

В хроматографических опытах времена удерживания декстранов на кремнеземных сорбентах измеряли с помощью жидкостного хроматографа модели ЛС601 (Микротехна, Чехия), снабженного рефрактометрическим детектором РИД К101 (объем кюветы 10 мкл, чувствительность 1×10^{-8} единиц показателя преломления). Стеклянные колонки 150 × 3.3 мм были упакованы порошком (25 ± 5 мкм) кремнеземного сорбента КСК2 и С80 сухим способом. Элюентом служила свежая трижды перегнанная вода. Расход элюента составлял 1 мл/мин и определялся с помощью калиброванной микробюретки. Пробу 1% раствора декстрана в воде в объеме 20 мкл вводили в колонку с помощью петли-дозатора фирмы Реодан. Регистрация хроматографического пика осуществлялась самописцем Т34620 (Микротехна, Чехия), время выхода хроматографического пика фиксировалось также с помощью секундомера. Значение удерживаемого объема для анализируемого вещества рассчитывалось как среднее из трех измерений времен удерживания. Объем подвижной фазы (мертвый объем) хроматографической колонки рассчитывали на основании коэффициента распределения, найденного из данных по измерению изотермы адсорбции лактозы в статических условиях, и удерживаемого объема лактозы для каждой колонки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетические характеристики

На рис. 1 приведены кинетические зависимости сорбции декстранов из водных растворов кремнеземными сорбентами – силохромом С80 и силикагелями КСК2 и КСМ5.

При взаимодействии водных растворов декстранов с кремнеземными сорбентами в поры сорбента проникают как молекулы воды, так и молекулы декстранов, если позволяют их размеры.

Наличие минимума на кинетической кривой сорбции декстрана Т40 широкопористым силохромом С80 (рис. 1а), в отличие от более узкопористого силикагеля КСК2, отражает быстрый процесс проникновения в широкие поры С80 макромолекул декстрана, соответствующий времени $t = 15 \pm 5$ мин контакта водного раствора декстрана Т40 с силохромом С80. При увеличении времени контакта происходит постепенное перераспределение молекул воды и макромолекул декстрана Т40, в результате которого молекулы воды и их ассоциаты постепенно заполняют узкие поры сорбентов, одновременно вытесняя из широких пор сорбентов, излишек макромолекул декстрана Т40. В результате этих процессов достигается равновесное распределение макромолекул декстрана Т40 в порах сорбентов и в объемном растворе.

В узкие микропоры силикагеля КСМ5 макромолекулы декстрана Т70 не проникают, в эти поры устремляются молекулы воды (рис. 1б). По-видимому, на первой стадии молекулы воды скапливаются также и в макропорах (или в промежутках между частицами сорбента), затем в эти поры постепенно проникают макромолекулы декстрана Т70. Этим можно объяснить наличие максимума на кинетической кривой сорбции, соответству-

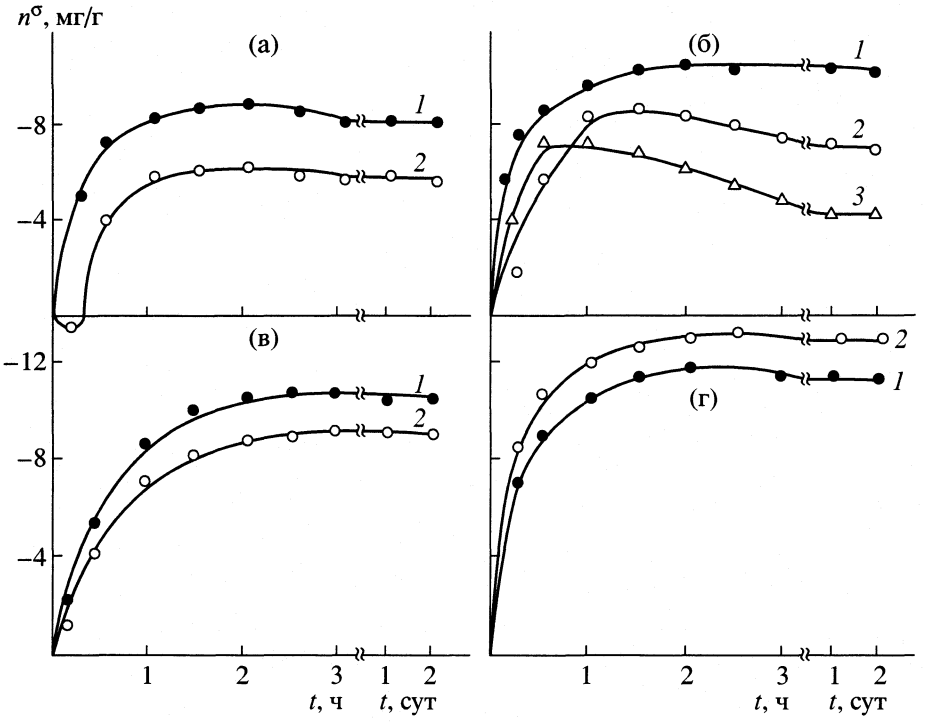


Рис. 1. Кинетика сорбции декстранов из водных растворов нанопористыми кремнеземами КСК2 (*1*), С80 (*2*) и КСМ5 (*3*). Декстраны Т40 (а), Т70 (б), Т110 (в) и Т500 (г).

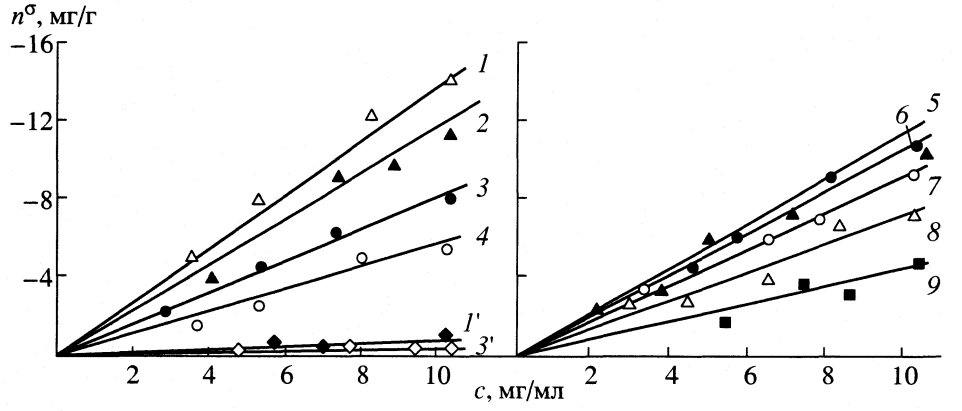


Рис. 2. Изотермы сорбции декстранов (*1–9*) и лактозы (*1'*, *2'*) из водных растворов нанопористыми кремнеземами С80 (*1*, *4*, *1'*, *7*, *8*), КСК2 (*2*, *3*, *2'*, *5*, *6*) и КСМ5 (*9*). Декстраны Т500 (*1*, *2*), Т40 (*3*, *4*), Т110 (*5*, *7*), Т70 (*6*, *8*, *9*) и лактоза (*1'*, *2'*).

ющий времени контакта водного раствора декстрана с сорбентом $t = 40 \pm 10$ мин.

Образец декстрана Т500 характеризуется большой полидисперсностью (табл. 2), и его макромолекулы практически не проникают в поры силикагеля КСК2 диаметром 14 нм (рис. 1г). В то же время низкомолекулярная фракция образца декстрана Т500 способна частично проникать в широкие поры силохрома С80, о чем свидетельствует относительно небольшая разница в величинах сорбции этого декстрана сорбентами КСК2 и С80.

Изотермы адсорбции

На рис. 2 показаны изотермы сорбции декстранов из водных растворов кремнеземами. Положение и форма изотерм отрицательной сорбции декстранов из водных растворов кремнеземами определяются размерами макромолекул полисахаридов, пористой структурой кремнеземного сорбента и суммарной энергией взаимодействия в системе вода–декстран–кремнезем. Существенную роль в условиях отрицательной сорбции полисахаридов играет соотношение размеров мак-

Таблица 3. Удерживаемый объем V_R, коэффициент емкости K' и коэффициент распределения K_p декстранов и лактозы при элюировании водой на кремнеземах КСК2 и С80. Скорость элюента 100 мкл/мин, температура 298 K, V_0 – объем подвижной фазы

Углевод	V_R, мл	$-K'$	K_p	V_R, мл	$-K'$	K_p
	КСК2, V_0 = 13.3 мл			С80, V_0 = 15.6 мл		
Лактоза	13.2	0.01	0.98	15.5	0.01	0.99
Т10	10.0	0.23	0.48	15.1	0.03	0.93
Т20	9.0	0.31	0.31	13.4	0.14	0.71
Т40	7.8	0.40	0.12	12.0	0.23	0.52
Т70	7.2	0.44	0.03	10.8	0.31	0.37
Т110	7.1	0.45	0.02	10.0	0.36	0.26
Т161	7.0	0.46	0	9.2	0.41	0.16
Т500	7.0	0.46	0	8.2	0.47	0.03

ромолекулярных клубков декстранов и диаметров входных отверстий в поры сорбента.

Как известно, макромолекулы декстранов характеризуются небольшой разветвленностью. В водных растворах такие макромолекулы образуют рыхлые гидратные клубки. Поэтому с ними легко конкурируют более лабильные молекулы воды, которые значительно быстрее и с большей суммарной энергией взаимодействуют с гидроксильными группами поверхности кремнеземных сорбентов. Полученные изотермы сорбции декстранов из водных растворов кремнеземами в области изученных равновесных концентраций подчиняются закону Генри и поэтому из наклона графиков изотерм сорбции можно вычислить значение констант Генри

$$K_H = n^\sigma/c.$$

Коэффициент распределения K_p вычисляли по (10), принимая значения для объема пор сорбентов по табл. 1.

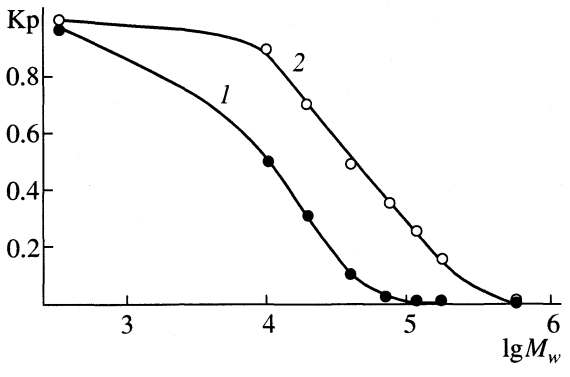


Рис. 3. Зависимости коэффициентов распределения K_p декстранов от их молекулярной массы для нанопористых кремнеземных сорбентов КСК2 (*1*) и С80 (*2*). Элюент – дистиллированная вода.

Характеристики удерживания

В табл. 3 приведены результаты хроматографического исследования поведения макромолекул декстранов, а также молекул лактозы в колонках, упакованных силикагелем КСК2 и силохромом С80. Вычисление величин коэффициентов емкости K' проводили по (3), а величин коэффициентов распределения K_p проводили по (7). Из времен удерживания лактозы и величин адсорбции лактозы из водных растворов кремнеземами по уравнениям (7) и (9) вычислено значение объема подвижной фазы V_0 (мертвый объем колонки).

Последовательность выхода декстранов из колонок с силикагелем КСК2 и силохромом С80 свидетельствует о проявлении ситового механизма хроматографического процесса: большие макромолекулы полисахаридов не могут проникнуть в поры, размер входных отверстий в которые меньше диаметра макромолекулярного клубка, и поэтому движутся с большей скоростью, чем малые макромолекулы, способные полностью или частично проникать в поры кремнеземного сорбента.

Из табл. 3 видно, что значения коэффициентов распределения лежат в пределах от 0 до 1, что характерно для процесса отрицательной адсорбции и СЖХ. Лишь для лактозы и низкомолекулярного декстрана Т40 найденные значения коэффициента распределения равны 1, что указывает на практическое отсутствие избирательности.

На рис. 3 приведены зависимости коэффициента распределения K_p лактозы и декстранов от логарифма молекулярной массы полисахарида для колонок, упакованных сорбентами КСК2 и С80. Из рис. 3 видно, что значения коэффициентов распределения K_p полисахаридов на колонках с КСК2 и С80 положительны и изменяются от 0 до единицы. Полученные значения коэффициентов распределения K_p лактозы на обеих колонках практически совпадают. Значения коэффициентов распределения K_p декстранов на колонке с КСК2 лежат ниже соответствующих значений на колонке с С80. Приведенные на рис. 3 полулогарифмические зависимости коэффициентов распределения K_p для декстранов Т10 – Т110 на обоих сорбентах имеют близкие к линейным участки, характеризующиеся резким падением значений коэффициентов распределения K_p декстранов с ростом их молекулярной массы.

Сопоставление статики и динамики сорбции декстранов

В табл. 4 сопоставлены значения K_H, вычисленные по соответствующим уравнениям из хроматографических данных и из экспериментальных статических изотерм сорбции декстранов из водных растворов двумя кремнеземными сорбентами. При этом точность определения статическим методом экспериментальных величин адсорбции n^σ декстранов, используемых при расчете значений K_H, не превышала 10% из-за небольшого процента извлечения, т.е. из-за небольшой разницы, ~3%, между величинами c_0 и c.

Из табл. 4 видно, что значения K_H, рассчитанные из данных СЖХ и статической адсорбции на адсорбентах КСК2 и С80, удовлетворительно совпадают для дисахарида – лактозы и высокомолекулярного декстрана Т500, т.е. в случае, когда небольшие молекулы дисахарида – лактозы могут свободно проникать в поровое пространство адсорбентов, и в случае, когда крупные макромолекулы декстрана Т500 практически не могут проникать в поровое пространство адсорбентов. Для декстранов Т40, Т70 и Т110 наблюдаются различия в пределах 25% в значениях K_H, рассчитанных на основе статических и хроматографических измерений на адсорбентах КСК2 и С80. По-видимому, это связано с замедленной диффузией макромолекул декстранов Т40, Т70 и Т110 в поровое пространство частиц силикагеля КСК2 и силохрома С80 в хроматографических условиях.

Не вызывает сомнения тот факт, что в условиях отрицательной хроматографии макромолекулы декстранов на пористых кремнеземах проявляют ситовой механизм разделения в отсутствие адсорбции на доступной внутренней поверхности пор.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что при взаимодействии макромолекул полисахаридов – декстранов в водных растворах с мезопористыми кремнеземными сорбентами проявляется ситовой эффект. При этом молекулы воды заполняют поры, в которые могут частично проникать макромолекулы декстрана, если размеры их макромолекулярных клубков меньше размеров входных отверстий в поры.

В результате сопоставления статических сорбционных и хроматографических данных – коэффициентов распределения и констант изотерм сорбции декстранов подтверждено проявление ситового эффекта и отрицательной сорбции макромолекул полисахаридов из водных растворов на гидроксилированной поверхности некоторых кремнеземных сорбентов.

Таблица 4. Значения констант Генри K_H ($см^3/г$) сорбции лактозы и декстранов из водных растворов кремнеземными сорбентами КСК2 и С80, вычисленные из статических (I) и хроматографических опытов (II)

Углевод	$-K_H$ (I)	$-K_H$ (II)	$-K_H$ (I)	$-K_H$ (II)
	КСК2		С80	
Лактоза	0.02	0.02	0.01	0.01
Т40	1.06	0.86 ± 0.1	0.69	0.58 ± 0.1
Т70	1.17	1.08 ± 0.1	0.94	0.72 ± 0.1
Т110	1.19	1.15 ± 0.1	1.10	0.92 ± 0.1
Т500	1.20	1.19 ± 0.1	1.42	1.38 ± 0.1

Авторы благодарят проф. В.Ф. Глущенко, проф. Д. Виллиамса и проф. Дж. Ликлема за проявленный интерес к работе и конструктивные советы при обсуждении представленного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bly D.D.* Gel Penetration Chromatography in Polymer Chemistry. In Physical Methods in Macromolecular Chromatography / Ed. by Carroll B. N.Y.: Dekker, 1972. V. 2. Chapter 1.
2. *Yau W.W., Kirkland J.J., Bly D.D.* Modern Size-exclusion Liquid Chromatography. N.Y., Chicherter–Brisbane–Toronto: J. Wiley–Interscience Publ., 1979. 476 p.
3. *Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В.* Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986. 288 с.
4. *Nilsson G., Nilsson K.* // J. Chromatogr. 1974. V. 101. P. 137.
5. *Pitz H., Le-Kim D.* // Chromatographia. 1979. V. 12. P. 153.
6. *Eltekov Yu.A., Stakhova N.M., Kalal J. et al.* // J. Polymer. Sci. Polymer Symp. 1980. V. 68. P. 247.
7. *Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. Т. 70. С. 2204.
8. *Кейлеманс А.* Хроматография газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. 163 с.
9. *Чудук Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 1032.
10. *Киселев А.В., Давыдов В.Я., Сапожников Ю.М.* // Коллоидн. журн. 1979. Т. 41. С. 333.
11. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
12. *Киселев А.В., Хопина В.В., Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 2265.
13. *Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Там же. 2002. Т. 76. № 5. С. 915.
14. *Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Там же. 1996. Т. 70. № 3. С. 532.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1512–1518

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 54.183.12

РОЛЬ ПОТЕНЦИАЛА ДОННАНА В ФОРМИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОНОИОНООБМЕННИКОВ

© 2004 г. Т. А. Кравченко, Е. В. Золотухина, В. А. Крысанов

Воронежский государственный университет

E-mail: krav@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 26.03.2003 г.

Установлено взаимовлияние электронного и ионного переноса в системе металлсодержащий электроноионообменник (ЭИ) – раствор, определяющийся наличием общей частицы – противоиона металла. Отмечено, что характерной особенностью равновесного электродного потенциала металлсодержащего ЭИ является зависимость его не только от активности ионов металла в растворе, но и других противоионов. На этом основании предложено уравнение, учитывающее связь равновесного электродного потенциала ЭИ и потенциала Доннана. Оценен потенциал Доннана в области эквивалентного ионного обмена $H^+ – Cu^{2+}$ на медьсодержащем ЭИ и по его значению объяснено блокирующее действие ультрадисперсной меди на ионогенные центры.

ВВЕДЕНИЕ

Для электроноионообменников полимерного происхождения способность вступать во взаимодействие с окислителями или восстановителями оценивается термодинамически по величине равновесного окислительно-восстановительного потенциала [1]. Отмечается воздействие различных функциональных групп полимерной цепи и состава раствора на равновесный потенциал редокс-полимеров [2, 3], модифицированных редокс-полимерами ионселективных [4, 5] и металлических электродов [6–12]. Введение редокс-пары в полимерную пленку на металлическом электроде придает ему свойства редокс-электрода. Обратимость редокс-пары в основном сохраняется. Увеличение числа донорных групп смещает потенциал в отрицательную сторону.

В [13, 14] рассматриваются ионообменники, содержащие ионы металла переменной валентности. Отмечается возникновение потенциала Доннана. Что же касается потенциала металлсодержащих ЭИ, в которых имеется нульвалентный металл, то считается [15], что его равновесное значение мало отличается от теоретического равновесного потенциала ион-металлического электрода Me^{z+}/Me. В то же время комбинация нескольких процессов – окислительно-восстановительных и ионообменных – дает основание полагать, что все компоненты металлсодержащего электроноионообменника участвуют в формировании электродного потенциала. Кроме того, необходимо учесть, что металл в ЭИ находится в дисперсном состоянии. Как было показано ранее [16], полимерная матрица оказывает стабилизирующее воздействие на дисперсный металл. Неясным при этом остается вопрос о потенциалопределяющих процессах и количественном соотношении между потенциалом ЭИ и активностью компонентов композитной системы.

Цель настоящего исследования состояла в термодинамическом описании электродного потенциала металлсодержащих электроноионообменников, основанном на рассмотрении совместно протекающих электроно- и ионообменных процессов, выявлении роли потенциала Доннана и его оценке для области эквивалентного ионного обмена $H^+ – Cu^{2+}$ на медьсодержащем ЭИ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Основной особенностью ЭИ является наличие общей частицы у металлических и ионогенных центров – иона $\overline{Me}^{z+}$ (рис. 1). Эта частица входит в твердую металлическую фазу ($Me = Me^{z+} + ze^-$), она же поступает во внутренний раствор ЭИ из металла или внешнего раствора и фиксируется на ионогенных центрах полимерного носителя. При погружении ЭИ в раствор, содержащий собственные ионы металла, система стремится к состоянию термодинамического равновесия. Равновесие наступает для всех процессов системы с участием как электронов, так и ионов.

Механизм ионообменных процессов с участием противоионов внутреннего и внешнего растворов изменяется в зависимости от концентрации

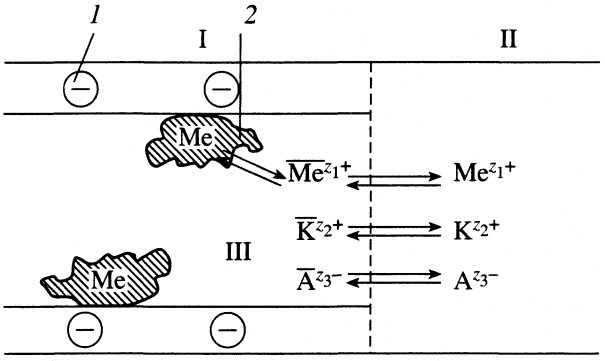


Рис. 1. Схематическое представление фрагмента поры ЭИ:
1 – фиксированные группы, *2* – дисперсный металл; I – ЭИ, II – внешний раствор, III – внутренний раствор.

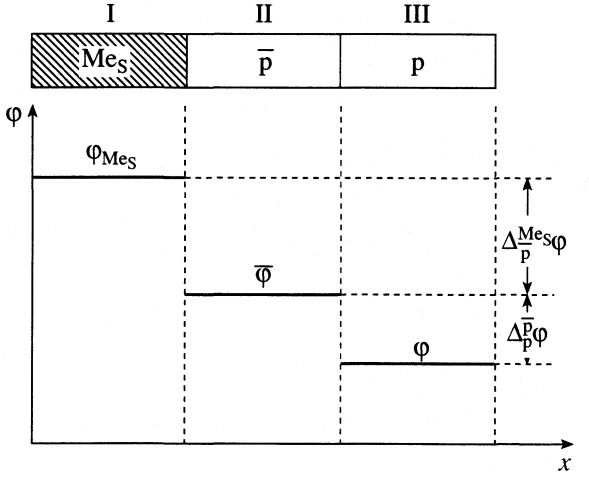


Рис. 2. Профиль потенциалов в металлсодержащем ЭИ:
φ_{Me_S}, $\bar{\varphi}$, φ – электрические потенциалы дисперсного металла (I), внутреннего (II) и внешнего (III) растворов соответственно, $\Delta_{\bar{p}}^{Me_S}\varphi$, $\Delta_{p}^{\bar{p}}\varphi$ – гальвани-потенциалы на границах внутренний раствор/частицы металла и внешний/внутренний раствор.

раствора [17]. В разбавленной области преобладает эквивалентный ионный обмен, устанавливается равновесие реакции

$$\frac{1}{z_2}\overline{K}^{z_2+} + \frac{1}{z_1}Me^{z_1+} \Leftrightarrow \frac{1}{z_2}K^{z_2+} + \frac{1}{z_1}\overline{Me}^{z_1+}, \qquad (1)$$

где K^{z_2+} и Me^{z_1+} – обменивающиеся противоионы матрицы и раствора, z_1 и z_2 – заряды ионов металла и противоиона матрицы соответственно. Чертой над символом здесь и далее обозначена принадлежность к ЭИ.

В концентрированных растворах для макропористых сильнонабухающих ЭИ ионный обмен вносит постоянный вклад в общий процесс межфазного перераспределения ионов, основной становится стадия сверхэквивалентного поглощения

$$\frac{1}{z_1}Me^{z_1+} + \frac{1}{z_3}A^{z_3-} \Leftrightarrow \frac{1}{z_1}\overline{Me}^{z_1+} + \frac{1}{z_3}\overline{A}^{z_3-}, \qquad (2)$$

где A^{z_3-} – анион (коион), z_3 – его заряд.

Дисперсный металл (Me_S) принимает участие в установлении равновесия между ионами металла во внутреннем растворе и частицами металла по реакции

$$\frac{1}{z_1}\overline{Me}^{z_1+} + e^- \Leftrightarrow \frac{1}{z_1}Me_S. \qquad (3)$$

Поскольку поступление ионов металла во внутренний раствор в случае ионного обмена происходит по (1), то формирование потенциала ЭИ будет зависеть от природы и активности противоионов матрицы.

В состоянии термодинамического равновесия концентрации ионов металла и обменивающихся с ними катионов матрицы в ЭИ отличаются от их концентраций во внешнем растворе. Как правило, уже в довольно разбавленных растворах концентрация ионов металла в ЭИ больше концентрации во внешнем растворе. В условиях полупроницаемости границы ЭИ/внешний раствор различие концентраций определяет возникновение межфазной разности потенциалов. Внутри ЭИ на границах между частицами металла, расположенными на поверхности пор, и внутренним раствором, заполняющим поры, также возникают скачки потенциалов (рис. 2).

Каждой межфазной границе соответствует свой гальвани-потенциал

$$E_D = \Delta_{p}^{\bar{p}}\varphi = \bar{\varphi} - \varphi, \qquad (4)$$

$$\Delta_{\bar{p}}^{Me_S}\varphi = \varphi_{Me_S} - \bar{\varphi}, \qquad (5)$$

где $\Delta_{p}^{\bar{p}}\varphi$ – разность потенциалов, возникающая при переходе ионов через полупроницаемую границу ЭИ/внешний раствор (потенциал Доннана E_D), $\Delta_{\bar{p}}^{Me_S}\varphi$ – разность потенциалов, возникающая при электронном переходе между ионами металла во внутреннем растворе ЭИ и частицами металла, φ и $\bar{\varphi}$ – электрические потенциалы внешнего и внутреннего растворов, φ_{Me_S} – электрический потенциал металла.

Рассмотрим условия термодинамического равновесия на границах внешний/внутренний раствор и внутренний раствор/частицы металла. Ионообменное равновесие (1) описывается равенством сумм химических потенциалов μ_i исходных реагентов и продуктов

$$\frac{1}{z_2}\bar{\mu}_K + \frac{1}{z_1}\mu_{Me} = \frac{1}{z_2}\mu_K + \frac{1}{z_1}\bar{\mu}_{Me}. \quad (6)$$

Ионы Me^{z_1+} и K^{z_2+} обозначены как Me и K.

Выразив химические потенциалы через стандартные величины μ_i° и активности ионов a_i, получим соответствующее уравнение для константы равновесия ионного обмена

$$K_K^{Me}(a) = \frac{a_K^{1/z_2}\bar{a}_{Me}^{1/z_1}}{\bar{a}_K^{1/z_2}a_{Me}^{1/z_1}}. \quad (7)$$

Представим константу равновесия как отношение коэффициентов распределения ионов k_i [18, 19]

$$K_K^{Me}(a) = \frac{k_{Me}^{1/z_1}}{k_K^{1/z_2}}, \quad (8)$$

в котором

$$k_{Me} = \exp\left(\frac{\mu_{Me}^\circ - \bar{\mu}_{Me}^\circ}{RT}\right), \quad k_K = \exp\left(\frac{\mu_K^\circ - \bar{\mu}_K^\circ}{RT}\right). \quad (9)$$

Возникающий на границе внешний раствор/внутренний раствор ЭИ потенциал Доннана может быть оценен по любому участвующему в обмене иону, поскольку на одной границе может возникнуть единственный скачок потенциала [20]. Выразить потенциал Доннана через активности обменивающихся ионов можно, приняв условие равенства электрохимических потенциалов $\tilde{\mu}_i$ каждого сорта ионов во внешнем и внутреннем растворах,

$$\tilde{\mu}_{Me} = \bar{\tilde{\mu}}_{Me}, \quad \tilde{\mu}_K = \bar{\tilde{\mu}}_K \quad (10)$$

или

$$\begin{aligned}\mu_{Me}^\circ + RT\ln a_{Me} + z_1F\varphi &= \bar{\mu}_{Me}^\circ + RT\ln\bar{a}_{Me} + z_1F\bar{\varphi},\\ \mu_K^\circ + RT\ln a_K + z_2F\varphi &= \bar{\mu}_K^\circ + RT\ln\bar{a}_K + z_2F\bar{\varphi}.\end{aligned} \quad (11)$$

Отсюда потенциал Доннана равен

$$\begin{aligned}E_D = \Delta_p^{\bar{p}}\varphi &= \frac{\mu_{Me}^\circ - \bar{\mu}_{Me}^\circ}{z_1F} + \frac{RT}{z_1F}\ln\frac{a_{Me}}{\bar{a}_{Me}} =\\ &= \frac{\mu_K^\circ - \bar{\mu}_K^\circ}{z_2F} + \frac{RT}{z_2F}\ln\frac{a_K}{\bar{a}_K}\end{aligned} \quad (12)$$

или

$$E_D = E_{D,Me}^\circ + \frac{RT}{z_1F}\ln\frac{a_{Me}}{\bar{a}_{Me}} = E_{D,K}^\circ + \frac{RT}{z_2F}\ln\frac{a_K}{\bar{a}_K}, \quad (13)$$

где стандартные потенциалы Доннана с учетом (8) и (9) связаны с коэффициентами распределения ионов

$$E_{D,Me}^\circ = \frac{RT}{z_1F}\ln k_{Me}, \quad E_{D,K}^\circ = \frac{RT}{z_2F}\ln k_K \quad (14)$$

и константой равновесия ионного обмена

$$E_{D,Me}^\circ - E_{D,K}^\circ = \frac{RT}{F}\ln K_K^{Me}(a). \quad (15)$$

Второй гальвани-потенциал возникает на границе внутренний раствор/частицы дисперсного металла $\Delta_{\bar{p}}^{Me_S}\varphi$ и отвечает электронно-ионному равновесию (3). Поскольку электрохимические потенциалы ионов металла в растворе и кристаллической решетке металла равны между собой [21]

$$\bar{\tilde{\mu}}_{Me} = \tilde{\mu}_{Me_S}, \quad (16)$$

то

$$\bar{\mu}_{Me}^\circ + RT\ln\bar{a}_{Me} + z_1F\bar{\varphi} = \mu_{Me_S} + z_1F\varphi_{Me_S}. \quad (17)$$

В это уравнение введем химический потенциал компактного металла μ_{Me_C}, тогда

$$\Delta_{\bar{p}}^{Me_S}\varphi = \varphi_{Me_S} - \bar{\varphi} = \frac{\bar{\mu}_{Me}^\circ - \mu_{Me_C}}{z_1F} - \frac{\Delta\mu_S}{z_1F} + \frac{RT}{z_1F}\ln\bar{a}_{Me}, \quad (18)$$

где $\Delta\mu_S = \mu_{Me_S} - \mu_{Me_C}$ – изменение химического потенциала дисперсного металла относительно компактного металла.

Данный гальвани-потенциал характеризует поведение ион-металлической пары в среде ионообменника.

Для перехода от свойств внутреннего раствора к свойствам внешнего раствора учтем, что из условий (10) и (16) следует равенство электрохимических потенциалов ионов металла во внешнем растворе и в кристаллической решетке металла

$$\tilde{\mu}_{Me} = \tilde{\mu}_{Me_S} \quad (19)$$

и отвечающая этому равенству сумма гальвани-потенциалов (5)

$$\Delta_p^{Me_S}\varphi = \Delta_p^{\bar{p}}\varphi + \Delta_{\bar{p}}^{Me_S}\varphi. \quad (20)$$

Суммируя уравнения (12) и (18), получим выражение для гальвани-потенциала дисперсного металла, свободного от ионообменного носителя,

$$\Delta_p^{Me_S}\varphi = \frac{\mu^\circ_{Me} - \mu_{Me_C}}{z_1F} - \frac{\Delta\mu_S}{z_1F} + \frac{RT}{z_1F}\ln a_{Me}. \quad (21)$$

Сделаем переход от гальвани-потенциала к электродному потенциалу металлсодержащего ЭИ и сопоставим его с потенциалом ион-металлического компактного электрода. Уравнение для электродного потенциала ЭИ на основании (18) примет вид

$$\bar{E} = \bar{E}^\circ + \Delta E_S + \frac{RT}{z_1F}\ln \bar{a}_{Me}, \quad (22)$$

в котором $\Delta E_S = -\Delta\mu_S/(z_1F)$ – смещение потенциала дисперсного металла относительно компактного (составляющая электродного потенциала ЭИ, связанная с дисперсностью металлического компонента), $\bar{E}^\circ$ – стандартный электродный потенциал ЭИ, равный потенциалу $\bar{E}$ при $\bar{a}_{Me} = 1$ и $\Delta E_S = 0$.

С учетом (20) электродный потенциал ЭИ может быть представлен через электродный потенциал компактного ион-металлического электрода, свободного от ионообменного носителя, составляющую электродного потенциала, связанную с дисперсностью металла, и потенциал Доннана

$$\bar{E} = E + \Delta E_S - E_D. \quad (23)$$

При выражении равновесного электродного потенциала компактного металла E через его стандартное значение E° и активность ионов металла во внешнем растворе a_{Me}, а потенциала Доннана E_D по (13) получим

$$\bar{E} = E^\circ - E^\circ_{D,Me} + \Delta E_S + \frac{RT}{z_1F}\ln \bar{a}_{Me} \quad (24)$$

или

$$\bar{E} = E^\circ - E^\circ_{D,K} + \Delta E_S + \frac{RT}{z_1F}\ln a_{Me} + \frac{RT}{z_2F}\ln\frac{\bar{a}_K}{a_K}. \quad (25)$$

Уравнение (25) показывает, что потенциал ЭИ зависит от активности окисленной формы ион-металлической пары и является переменной функцией активности противоионов матрицы, что сходно с выражением для потенциала редокс-полимерных и ионселективных электродов [3, 13, 18, 19]. Специфичным является проявление в одном уравнении для равновесного электродного потенциала ЭИ взаимосвязи электроно- и ионообменных свойств, а также учет дисперсности металла.

Из сопоставления уравнений (22), (24) и (25), принимая во внимание (15), следует

$$\bar{E}^\circ = E^\circ - E^\circ_{D,Me} = E^\circ - E^\circ_{D,K} - \frac{RT}{F}\ln K_K^{Me}(a). \quad (26)$$

Стандартный электродный потенциал ЭИ включает, помимо стандартного потенциала ион-металлического электрода в свободном от ионообменного носителя состоянии, еще и стандартный потенциал Доннана, как это наблюдается и для других электроноионообменников [4]. Соотношение (26) показывает, что стандартный потенциал металлсодержащего ЭИ отличен от стандартного потенциала ион-металлической пары, свободной от ионообменного носителя. Для него характерна связь со стандартным потенциалом Доннана по противоиону металла или матрицы, отражающим свойства границы внутренний раствор/внешний раствор.

В таком случае выделим в уравнениях (24) и (25), помимо ΔE_S, еще одну составляющую электродного потенциала ΔE_D

$$\bar{E} = \bar{E}^\circ + \frac{RT}{z_1F}\ln a_{Me} + \Delta E_S + \Delta E_D, \quad (27)$$

где $\Delta E_D = E^\circ_{D,Me} - E_D$ – смещение потенциала Доннана, отсчитанное от его стандартного значения по противоиону металла (доннановская концентрационная составляющая электродного потенциала ЭИ):

$$\Delta E_D = \frac{RT}{z_1F}\ln\frac{\bar{a}_{Me}}{a_{Me}} \quad (28)$$

или

$$\Delta E_D = \frac{RT}{F}\ln K_K^{Me}(a) + \frac{RT}{z_2F}\ln\frac{\bar{a}_K}{a_K}. \quad (29)$$

Каждое из эквивалентных выражений (28) и (29) может быть использовано в зависимости от точности определения концентрации того или иного противоиона.

Влияние двух составляющих потенциала – связанной с дисперсностью металла (ΔE_S) и доннановской (ΔE_D) на общее значение электродного потенциала ЭИ отражает взаимосвязь электронных и ионообменных процессов. В условиях чистого ионного обмена, т.е. в разбавленных растворах, следует ожидать нелинейности потенциала ЭИ в зависимости от логарифма активности собственных ионов металла в растворе. Эта нелинейность является результатом определенного влияния потенциала Доннана, поскольку его величина в условиях ионного обмена будет существенно отличаться от нуля. По мере концентрирования раствора возрастает степень сверхэквивалентно сор-

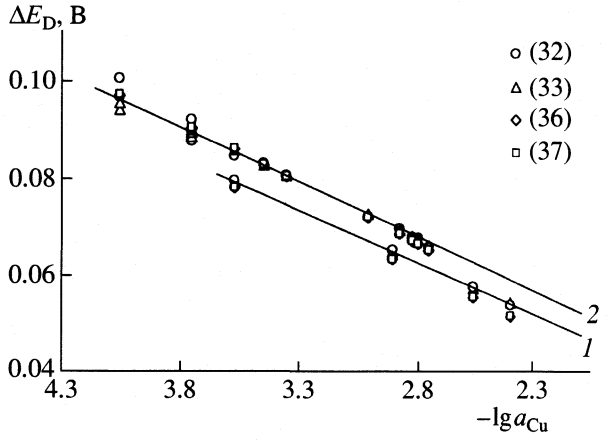


Рис. 3. Зависимости доннановской концентрационной составляющей электродного потенциала ΔE_D от логарифма равновесной активности ионов меди в растворе для электроноионообменника ЭИ-21-75 (*1*) и сульфокатионообменника КУ-23 (*2*) в исходных H^+-формах, рассчитанная по (32), (33), (36) и (37).

бированного электролита. Это в первую очередь сказывается на соотношении активностей противоионов в двух фазах. Происходит выравнивание активностей ионов в обеих фазах $a_i \longrightarrow \bar{a}_i$. Электродный потенциал ЭИ в таком случае будет определяться потенциалом дисперсного металлического компонента, погруженного в раствор собственных ионов, но стабилизированного на полимере.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оценим величину доннановской концентрационной составляющей электродного потенциала в процессе взаимодействия медьсодержащего ЭИ и его ионообменной матрицы с водными растворами сульфата меди. Ограничимся областью концентраций (не более 0.03 М), соответствующей механизму эквивалентного ионного обмена. Используем полученные ранее [17] данные по коэффициентам активности, активностям ионов и константам равновесия.

Рассмотрим процессы, протекающие при взаимодействии медьсодержащего электроноионообменника в H^+-форме с раствором сульфата меди. Со временем устанавливается равновесие по противоионам

$$\overline{H}^+ + \frac{1}{2}Cu^{2+} \Leftrightarrow H^+ + \frac{1}{2}\overline{Cu}^{2+}. \qquad (30)$$

Ионы меди занимают место противоионов водорода и локализуются за счет электростатического взаимодействия возле фиксированных групп $-SO_3^-$ полимерной цепи. Сорбированные ионы меди контактируют с кристаллами меди, в результате мелкие кристаллы могут растворяться, а крупные – расти. Можно полагать, что в конечном итоге устанавливается локальное равновесие между ионами меди во внутреннем растворе и кристаллами меди

$$\frac{1}{2}\overline{Cu}^{2+} + e^- \Leftrightarrow \frac{1}{2}Cu_S. \qquad (31)$$

Равновесный потенциал ЭИ в целом будет определяться электронным переносом и обменом ионов между фазами. В таком случае, согласно уравнениям (28) и (29), вклады в электродный потенциал ЭИ за счет доннановского концентрационного распределения ионов меди и водорода выражаются в виде

$$\Delta E_D = \frac{b}{2}\lg\frac{\bar{a}_{Cu}}{a_{Cu}} \qquad (32)$$

или

$$\Delta E_D = b\lg K_H^{Cu}(a) + b\lg\frac{\bar{a}_H}{a_H}, \qquad (33)$$

где $b = 2.3RT/F$.

Оценим значение доннановской концентрационной составляющей электродного потенциала ЭИ по (32) и (33). Из рис. 3 видно, что расчет по этим уравнениям дает сходные значения. Различие находится в пределах погрешности эксперимента.

В [22] проведен теоретический расчет мембранного потенциала для случая обмена одно- и двузарядных ионов. При этом мембранный потенциал выражен как функция активности ионов внешнего раствора. Применив данный подход к исследуемой системе, получим выражение для межфазной разности потенциалов, включающее активности ионов в растворе и кажущуюся константу равновесия ионного обмена (30) в виде

$$K_H^{Cu}(\bar{c}, a) = \frac{\bar{c}_{Cu}^{1/2} a_H}{\bar{c}_H a_{Cu}^{1/2}}, \qquad (34)$$

где $\bar{c}_{Cu}$ и $\bar{c}_H$ – молярные концентрации ионов меди и водорода в фазе ионообменного носителя.

Концентрация ионов меди и водорода во внутреннем растворе в рамках этого подхода выразится как

$$\bar{c}_{Cu} = \frac{\varepsilon}{2}\frac{L^{1/2} - a_H}{L^{1/2} + a_H}, \quad \bar{c}_H = \frac{2\varepsilon a_H}{L^{1/2} + a_H}, \qquad (35)$$

где ε – ионообменная емкость матрицы, $L = 8[K_H^{Cu}(\bar{c}, a)]^2\varepsilon a_{Cu} + a_H^2$.

Согласно (35), уравнения (32) и (33) для доннановской концентрационной составляющей принимают вид

$$\Delta E_D = \frac{b}{2}\lg\frac{\bar{f}_{Cu}\varepsilon(L^{1/2} - a_H)}{2(L^{1/2} + a_H)} - \frac{b}{2}\lg a_{Cu}, \qquad (36)$$

$$\Delta E_D = b\lg K_H^{Cu}(\bar{c}, a) + b\lg\frac{2\bar{f}_{Cu}^{-1/2}\varepsilon}{L^{1/2} + a_H}. \qquad (37)$$

Здесь вместо активности ионов в ионообменнике используются кажущаяся константа равновесия и коэффициенты активности ионов во внутреннем растворе ($\bar{f}_i$). Найденные по (36) и (37) значения ΔE_D (рис. 3) практически не изменились по сравнению с рассчитанными по уравнениям (32) и (33).

Однако в отличие от подхода, развиваемого в [22], в исследуемой системе коэффициент активности противоионов металла нельзя принять постоянным (рис. 4). Таким образом, помимо ионообменной емкости, в уравнение для потенциала Доннана входит вторая характеристика твердой фазы – коэффициент активности противоиона матрицы.

Из рис. 3 видно, что значения ΔE_D положительны, имеют довольно большую величину в исследованном интервале концентраций сульфата меди и с увеличением концентрации раствора снижаются, поскольку различие активностей ионов меди во внутреннем и внешнем растворах сокращается. Для ЭИ значения ΔE_D ниже, чем для сульфокатионообменника КУ-23, являющегося носителем металлической меди, так как обмен $H^+ - Cu^{2+}$ на нем происходит менее полно. Это различие в поведении ЭИ и его ионообменного носителя свидетельствует о частичном экранирующем воздействии дисперсной меди на ионогенные центры и сокращении реального объема внутреннего раствора за счет заполнения пор дисперсной медью, а также о возможных дополнительных процессах окисления и адсорбции, обсуждаемых ранее в [17].

Таким образом, на основе учета взаимного влияния электронных и ионообменных процессов получен общий вид уравнения для равновесного электродного потенциала металлсодержащих ЭИ. Уравнение устанавливает зависимость потенциала ЭИ не только от активности дисперсного металлического компонента и собственных ионов металла, но активности противоионов полимерного носителя. Потенциал ЭИ представлен в виде нескольких составляющих, одна из которых – потенциал Доннана. В разбавленных растворах при реализации механизма эквивалентного ионного обмена следует ожидать отклонения электродного потенциала от ион-металлической функции, в этом проявляется действие потенциала Доннана на электродный потенциал ЭИ. Экспериментально наблюдаемое различие в потенциалах Доннана на медьсодержащем ЭИ и его ионообменной основе дает основание полагать, что дисперсный металл не только сокращает реальный объем внутреннего раствора, участвующего в обмене ионов, но и частично экранирует фиксированные ионогенные группы.

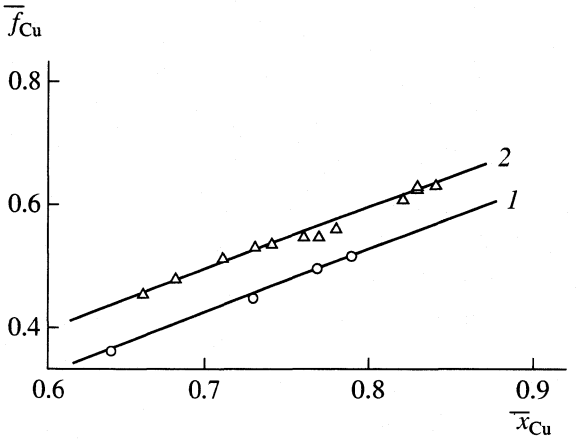


Рис. 4. Коэффициенты активности ионов меди ($\bar{f}_{Cu}$) в медьсодержащем ЭИ-21-75 (*1*) и сульфокатионообменнике КУ-23 (*2*) в исходных H^+-формах при различной степени их заполнения ионами меди ($\bar{x}_{Cu}$) из растворов $CuSO_4$.

Работа поддержана Конкурсным Центром фундаментального естествознания Министерства образования Российской Федерации (код проекта № E00-5.0-42) и грантом Президента РФ на поддержку молодых российских ученых и ведущих научных школ на выполнение научных исследований (код проекта № МК-1835.2003.03).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гельферих Ф.* Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 476–481.
2. *Кассиди Г.Д., Кун К.А.* Окислительно-восстановительные полимеры (редокс-полимеры). Л.: Химия, 1967. С. 96–99.
3. Иониты в химической технологии / Под ред. Никольского Б.П., Романкова П.Г. М.: Химия, 1982. С. 243–250.
4. *Buck R.P.* // J. Physical Chem. 1988. V. 92. № 14. P. 4196.
5. *Стефанова О.К., Рождественская Н.В., Мухитдинова Б.А. и др.* //Электрохимия. 1990. Т. 26. Вып. 8. С. 976.
6. *Момма Т., Усуи А., Осака Т.* // Там же. 1995. Т. 31. № 9. С. 967.
7. *Yun J.H., Ma S.C., Fu B. et al.* // Electroanalysis. 1993. V. 5. № 9–10. P. 781.

8. *Shet M.G., Pandit D.R.* // J. Indian Chem. Soc. 1994. V. 71. № 12. P. 769.
9. *Michalska A., Levenstam A., Ivaska A., Hulanicki A.* // Electroanalysis. 1993. V. 5. № 3. P. 261.
10. *Воротынцев М.А., Вьей Э., Хайнце Ю.* // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 10. С. 1112.
11. *Казаринов В.Е., Писаревская Е.Ю., Овсянникова Е.В., Леви М.Д.* // Там же. 1991. Т. 31. № 9. С. 954.
12. *Li Y.J., Zhang W.B., Dong S.J.* // Electroanalysis. 1993. V. 5. № 5–6. P. 431.
13. *Redepenning J., Tunison H.M., Finklea H.O.* // Langmuir. 1993. V. 9. № 5. P. 1404.
14. *Marinsky J.A., Miyajima T.* // Reactive&Functional Polymers. 1998. V. 38. P. 127.
15. *Кожевников А.В.* Электроноионообменники. Л.: Химия, 1972. С. 21–25.
16. *Кравченко Т.А., Соцкая Н.В., Крысанов В.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 134.
17. *Кравченко Т.А., Золотухина Е.В., Крысанов В.А.* // Там же. 2002. Т. 76. № 10. С. 1817.
18. *Никольский Б.П., Матерова Е.А.* Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980. С. 23, 27.
19. *Морф В.* Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1985. С. 33–34.
20. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. С. 83.
21. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* Электрохимия. М.: Химия, 2001. С. 225.
22. *Стефанова О.К., Шульц М.М.* // Вестник ЛГУ. Серия "Физика, химия". 1967. Вып. 3. № 16. С. 103.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1519–1521

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.536,547.143

ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДА ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНОГО КОЛЬЦА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

© 2004 г. А. К. Баев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Белорусский государственный аграрный технологический университет, Минск

Поступила в редакцию 22.11.2002 г.

Измерены p–T-зависимости процессов парообразования и определены термодинамические параметры сублимации дициклопентадиенилмагния, диизопропилциклопентадиенилмагния, сублимации, плавления и испарения диэтилциклопентадиенилмагния, испарения дибутилферроцена, диметилдиферроценилсилана и сублимации 1,3(1,1-ферроценилла)-1,1, 3,3-тетраметилдисилоксана. Установлено, что замещающие водород алкильные и более сложные группы с участием селена и алюмоксана влияют на термодинамические свойства соединений и на изменение смещения электронной плотности циклопента-диенильного кольца.

Положительный заряд на металле (+0.7e) и отрицательный на кольце определяют взаимодействие дициклопентадиенильных колец в конденсированном состоянии ферроцена. Однако высокий заряд на атоме железа не обеспечивает образование димера [1], так как малое межатомное расстояние Fe–C (до 2.04 × 10–10 м) препятствует проникновению кольца второй молекулы. Третья координация у металла формируется за счет π-электронов колец с 4p-орбиталями у атома железа. Наличие алкильной цепи у циклопентадиенильного кольца влияет на его жестокость и вызывает смещение электронной плотности внутри алкильного лиганда, которое может проявиться на термодинамических свойствах и межмолекулярном взаимодействии. Эта проблема затронута в [2]. Целью настоящей работы является установление термодинамических параметров парообразования ряда производных ценовых соединений магния и железа на основе измерения зависимостей $p = f(T)$ и обоснования роли лиганда циклопентадиенильного кольца на термодинамические свойства соединений.

Энтальпия испарения дициклопентадиенилмагния (67 кДж/моль) приведена в [3], однако ее достоверность трудно оценить. Сублимация этого соединения изучалась в [4]. Рассчитанные по приведенному уравнению давления пара и, соответственно, энтальпия сублимации не имеют реальных значений. Термодинамические свойства процесса парообразования других исследуемых соединений в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения синтезированы и идентифицированы в институте ГНИИХТЭОС и содержали 99.9 мол. % основного вещества. Для исследований взяты вещества предварительно очищенные многократной перегонкой в вакууме. Давление насыщенного и ненасыщенного пара производных ценовых соединений магния и железа измерено статическим методом с мембранным нуль-манометром при нагревании и охлаждении системы при фиксированных температурах. Постоянство температуры по всей длине мембранной камеры поддерживалось массивным стальным блоком в пределах ±1 K. Давление пара измерено манометром марки МЧR-3 с ценой деления 0.1 мм рт. ст. Заполнение мембранных камер проводилось с использованием цельнопаянной стеклянной системы, предварительно дегазированной прогреванием в вакууме с цеолитовым насосом, измеренные давления пара на подъеме и спуске температур находились в пределах погрешности термостатирования системы.

До начала и после окончания эксперимента мембранную камеру охлаждали до температуры жидкого азота и по давлению пара могли судить о возможности протекания побочных процессов или их отсутствии при нагревании системы. Экспериментально измеренные давления пара обрабатывали по методу наименьших квадратов с использованием программы Statistica 7.0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментально установленные давления пара производных дициклопенталдиенилмагния хорошо описываются полулогарифмической зависимостью. Четкий переход из области насыщенного пара в ненасыщенный обосновал отсутствие процесса адсорбции веществ стеклом и высокую степень очистки соединений. В области ненасыщенного пара давление изменяется в соответствии с законом Гей-Люссака, что указывает на отсутствие процессов, протекающих с изменением числа

Таблица 1. Коэффициенты уравнения $\lg p$, [мм рт. ст.] = $B - A/T$, энтальпии и энтропии парообразования

T, K	B	A	$\Delta H°(T)$, кДж/моль	$\Delta S°(T)$, кДж/(моль K)
дициклопентадиенилмагний (сублимация)				
290–482	9.61 ± 0.19	3295 ± 80	63.1 ± 1.6	129 ± 4
диэтилциклопентадиенилмагний				
363–409.8*	8.22 ± 0.37	2834 ± 145	54.3 ± 2.8	102 ± 4.6
409.8–473**	7.93 ± 0.14	2715 ± 63	52.0 ± 1.2	96.8 ± 2.7
409.8	–	–	2.3	5.2
диизопропилциклопентадиенилмагний (сублимация)				
290–450	7.70 ± 0.08	2305 ± 39	44.1 ± 0.6	92.3 ± 1.4
дибутилферроцен (испарение)				
393–505	10.20 ± 0.20	3779 ± 92	72.5 ± 1.7	140.3 ± 2.8
диметилдиферроценилсилан (испарение)				
393–520	11.01 ± 0.10	3397 ± 90	65.1 ± 1.6	156 ± 1.9
1,3(1,1-ферроценилен)-1,1,3,3-тетраметилдиоксилоксан (сублимация)				
535–610	7.93 ± 0.20	3769 ± 95	72.2 ± 1.8	97.0 ± 2.4

* Сублимация.
** Испарение.

газовых молей. Из данных по давлению ненасыщенного пара, объема мембранных камер, исходных количеств веществ рассчитаны значения средних молекулярных масс, которые в пределах погрешности совпадают с вычисленными из формул. Это обосновывает отсутствие полимерных форм молекул в парах рассматриваемых соединений.

Таблица 2. Давление пара (мм рт. ст.) производных ферроцена

T, K	p	T, K	p	T, K	p
I		I		II	
384.2	2.2	499.2	305.9	464.7	41.8
403.7	6.0	498.7	298.9	471.6	53.4
418.2	13.9	505.4	354.0	478.5	67.7
425.5	20.3	II		482.6	79.7
433.7	32.8	393.6	1.6	488.7	98.9
441.2	45.7	400.2	2.3	494.3	120.0
446.2	57.2	407.7	3.3	497.4	132.4
451.4	68.1	414.4	4.5	503.3	133.9
456.9	81.3	421.0	6.6	512.3	136.6
462.3	97.0	429.7	9.4	520.4	138.2
467.0	117.8	432.6	3.2	III	
472.2	137.2	438.9	16.1	538.7	7.2
477.7	170.5	442.6	16.8	546.2	10.9
478.0	168.5	445.6	19.8	556.2	14.5
485.2	207.5	451.5	24.2	568.8	20.4
489.2	235.6	457.7	31.7	578.4	22.9
				589.2	26.9

Обозначения: I – дибутилферроцен, II – диметилдиферроценилсилан, III – 1,3(1,1-ферроценил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан.

Температура начала заметного разложения определена путем длительного термостатирования образца с шагом в 2 K. Температурой разложения считалась та, при которой наблюдается необратимый рост давления. Установленные температуры разложения дициклопентадиенилмагния, диэтилциклопентадинилмагния и диизопропилциклопентадиенилмагния равны 703, 603 и 510 K соответственно. Разложение последнего соединения сопровождается снижением суммарного давления пара в системе. Измеренные значения давления пара хорошо описаны уравнением

$$\lg p \ [\text{мм рт.ст.}] = B - A/T, \qquad (1)$$

коэффициенты которого, энтальпия, энтропия процесса сублимации, испарения соединений приведены в табл. 1.

Измеренные давления пара производных ферроцена в насыщенной и ненасыщенной области представлены в табл. 2. Установленные для различных серий опытов данные по давлению насыщенного пара описаны уравнением (1). Коэффициенты уравнения, энтальпии и энтропии процесса испарения дибутилферроцена, диметилдиферроценилселана и сублимации 1,3(1,1-ферроценил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана приведены в табл. 1. Давление в ненасыщенном паре изменяется по закону Гей-Люссака и соответствует присутствию мономерных молекул, что согласуется с рассчитанной молекулярной массой диметилдиферроценилсилана (315.4 усл. ед.).

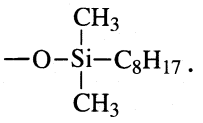
Энтальпии и энтропии процессов сублимации ценовых соединений магния и испарения производных ферроцена установлены в мало различающихся интервалах температур и позволяют сопоставлять их между собой, с термодинамическими

свойствами ферроцена и других его производных [1, 2]. В этой связи воспользуемся ранее установленной корреляцией энергий диссоциации донорно-акцепторного взаимодействия в алкильных комплексах и смещением электронной плотности [5].

Обращает внимание факт снижения энтальпии сублимации при замене атома водорода в циклопентадиенильном кольце на этильный лиганд, в то время как именно этот лиганд в алкильных соединениях элементов главных групп вносит в энергию межмолекулярного взаимодействия от 7 до 10 кДж/моль. Поэтому снижение энтальпии сублимации на 8.8 кДж/моль, характеризующее ослабление специфических межмолекулярных взаимодействий [6] при замене атома водорода в циклопентадиенильном кольце на этильный лиганд, указывает на то, что именно данная алкильная группа вносит значительные изменения в распределение электронной плотности в жестком циклопентадиенильном кольце из-за перетекания электронов.

Еще более сильное влияние на циклопентадиенильное кольцо, на изменение ее электронной плотности, а следовательно, на снижение положительного заряда на атоме магния оказывает изопропильная группа. Именно эта группа в диизопропилциклопентадиенилмагнии снижает энтальпию его сублимации на 10.2 и 19.0 кДж/моль по сравнению с энтальпией сублимации диэтилциклопентадиенилмагния и дициклопентадиенилмагния соответственно. Это указывает на то, что донорные свойства циклопентадиенильного кольца в этих соединениях магния снижаются при замене в циклопентадиенильном кольце атома водорода на этильную и изопропильную группу на 4.4 и 9.5 кДж/моль соответственно. При этом следует также учитывать, что эти группы способны образовывать с атомом магния специфические взаимодействия [6]. Снижение энтропии процесса сублимации, выступающей характеристикой структурного преобразования и взаимосвязанной с числом и энергией разрывающихся связей [7], согласуется с закономерным изменением энтальпии процесса испарения рассматриваемых соединений.

Информация о влиянии алкильной группы на межмолекулярное взаимодействие производных соединений ферроцена не велика, но она интересна с принципиальной точки зрения. Энтальпия испарения дибутилферроцена составляет 72.5 ± ± 1.7 кДж/моль при величине энтальпии испарения ферроцена 50.00 ± 1.25 кДж/моль [1] и энтропии 95.85 ± 9.50 кДж/(моль K). Таким образом, замена двух атомов водорода в циклопентадиенильных кольцах на две битульные группы увеличивает на 22.5 кДж/моль энтальпию испарения, и, следовательно, межмолекулярные взаимодействия в жидких исходных соединениях. Увеличение энтальпии испарения 1,1-ди(третбутил)ферроцена на 2.29 кДж/моль [2] в сравнении с ферроценом указывает на то, что трет-бутильная группа слабо влияет на смещение электронной плотности в циклопентадиенильном кольце ферроцена. В количественном выражении стабилизирующее влияние одной третбутильной и бутильной групп с нормальным строением составляет 1.15 и 11.25 кДж/моль. Замена трет-бутильной на бутильную группу обеспечивает усиление донорных свойств циклопентадиенильного кольца и концевой метильной группы *n*-C_4H_9 и способствует стабилизации межмолекулярного взаимодействия. Поэтому можно полагать, что положительный заряд на атоме железа должен расти при замене атома водорода в циклопентадиенильном кольце на трет-бутильную и особенно бутильную группу нормального строения. Более существенное влияние на циклопентадиенильные кольца оказывает бутильная группа в сравнении с группами в диметилдиферроценилсилане, в котором три группы увеличивают энтальпию испарения на 15.1 кДж/моль. Энтальпия сублимации тетраметилдисилоксана превышает аналогичную величину ферроцена (64.70 ± 1.05 кДж/моль) на 7.5 кДж/моль. Однако в этом соединении следует учитывать участие соответствующих групп в межмолекулярном взаимодействии подобно группам в 1,1-(диметил-*n*-октоксилил)-ферроцене [2]



Разумеется, группа, содержащая в своем составе кислород с резко выраженными акцепторными свойствами, способна создавать повышенную электронную плотность, а поэтому она должна проявлять донорные свойства в межмолекулярных специфических взаимодействиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баев А.К.* Химия газогетерогенных систем элементоорганических соединений. Минск: Наука, 1987. 176 с.
2. *Баев А.К.* // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. В. 2. С. 216–219.
3. *Рабинович И.Б., Нистратов В.П., Тельной В.И., Шейман М.С.* Термодинамика металлоорганических соединений. Н. Новгород: Изд-во Нижегородского университета, 1996. 298 с.
4. *Hull H.S.* // Austral. J. Chem. 1965. V. 18. № 2. P. 249–251.
5. *Баев А.К.* // Тез. докл. XVII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии координационных соединений. Минск, 1990. Т. 1. С. 5.
6. *Баев А.К.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. В. 6. С. 3–13.
7. *Баев А.К.* // Общая и прикладная химия. Минск: Высш. школа, 1972. В. 5. С. 35.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1522–1523

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.614:546.815'86

ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ ВИСМУТА В ЖИДКИХ СВИНЕЦ-ВИСМУТОВЫХ СПЛАВАХ

© 2004 г. Б. Б. Алчагиров*, А. Г. Мозговой, Х. Б. Хоконов*, А. М. Чочаева***

**Министерство образования Российской Федерации,*
Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик
***Российская академия наук, Объединенный институт высоких температур, Москва*

Поступила в редакцию 25.04.2003 г.

На основании опытных данных о поверхностном натяжении жидких свинец-висмутовых сплавов рассчитаны адсорбция и поверхностная концентрация висмута в них. Приведены соответствующие изотермы при температуре 673 K.

Как известно [1], свинец-висмутовые расплавы считаются перспективными жидкометаллическими теплоносителями для ядерных энергетических реакторов на быстрых нейтронах. Поэтому изучение их физико-химических свойств представляет важную практическую задачу.

Ранее в [2] методом лежащей капли было исследовано поверхностное натяжение (ПН) расплавов системы Pb–Bi. Некоторые основные сведения об этих экспериментах представлены в таблице. В ней приведены также значения коэффициентов аппроксимирующего уравнения, описывающего результаты измерения ПН каждого из исследованных жидких свинец-висмутовых сплавов. Отметим, что повышение содержания висмута в расплавах Pb–Bi приводит к систематическому понижению ПН, а изотермы ПН этих сплавов обнаруживают отрицательные отклонения от уравнения аддитивности

$$\sigma_{Pb\text{–}Bi} = \sigma_{Pb}x_{Pb} + \sigma_{Bi}x_{Bi}, \qquad (1)$$

где $\sigma_{Pb\text{–}Bi}$, σ_{Pb}, σ_{Bi} – ПН жидких свинец-висмутовых сплавов и их чистых компонентов соответственно; x_{Pb}, x_{Bi} – мольные концентрации свинца и висмута в сплаве соответственно.

Кроме того, оказалось, что изотермы ПН расплавов системы Pb–Bi имеют форму параболы с вогнутостью вниз в координатах (σ, T) и удовлетворительно описываются уравнением Немченко–Попеля [4].

Адсорбция висмута в жидких свинец-висмутовых сплавах рассчитывалась по уравнению Гуггенгейма–Адама для N-варианта [5]

$$\Gamma_{Bi}^{(N)} = -\frac{x_{Bi}(1-x_{Bi})}{RT}(\partial\sigma/\partial x_{Bi})_T, \qquad (2)$$

где производные $(\partial\sigma/\partial x_{Bi})_T$ определялись графическим дифференцированием соответствующих изотерм поверхностного натяжения.

Результаты этих расчетов для температуры 673 K и диапазона концентрации висмута в сплавах Pb–Bi от 0 до 100 ат. % Bi с шагом 10 ат. % приведены на рис. 1. Из него видно, что описывающая расчетные значения адсорбции висмута кривая проходит через максимум (величина которого составляет 3.2×10^{-6} кг-моль/м^2) в области составов ~40 ат. % Bi. Проведенные расчеты позволили также выявить степень поверхностной активности висмута в жидких сплавах системы Pb–Bi при высоких температурах (~1.3 мН/(м ат. %)). На рис. 2 показано соотношение между концент-

Краткая характеристика измерений ПН жидких свинец-висмутовых сплавов [2]

x, ат. %	T, K	n	a_0	a_1
33.1	476–643	9	453.5	0.0667
37.9	473–641	8	454.8	0.0718
44.3	476–623	7	438.6	0.0491
50.6	473–623	7	433.1	0.0474
64.4	473–640	7	431.2	0.0602
70.2	473–595	6	408.6	0.0336
73.8	476–646	8	402.1	0.0249

Обозначения: n – число опытных точек, x – содержание Bi в сплаве; a_0, a_1 – коэффициенты уравнения σ, мН/м = $a_0 - a_1T$. Здесь и далее температура указана в K по Международной температурной шкале 1990 г. (см., например, [3]).

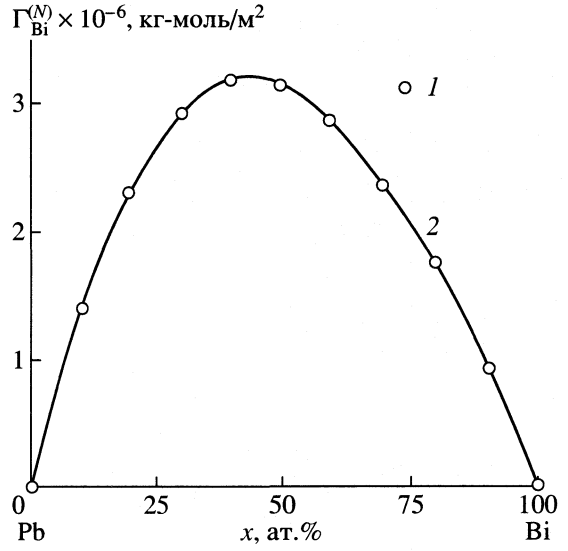


Рис. 1. Изотерма адсорбции висмута в жидких свинец-висмутовых сплавах при 673 K: *1* – расчетные значения адсорбции, *2* – аппроксимирующее уравнение.

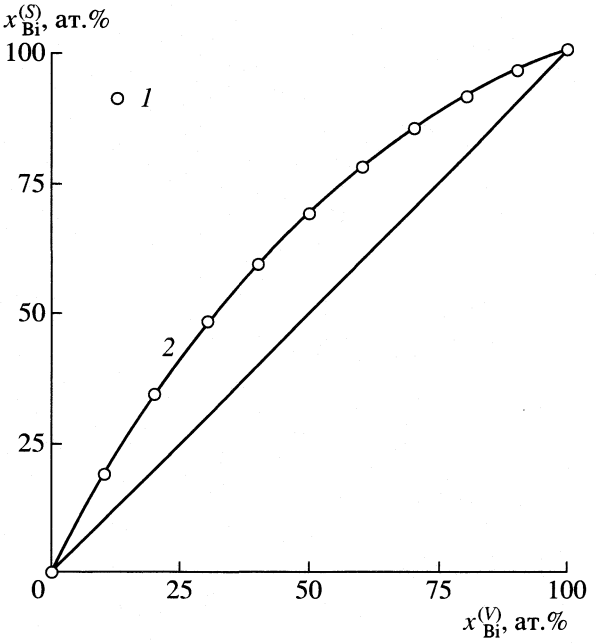


Рис. 2. Изотерма поверхностной концентрации висмута в расплавах системы Pb–Bi при 673 K. Обозначения см. рис. 1.

рациями висмута в объеме свинец-висмутовых расплавов $x_{Bi}^{(V)}$ и в их поверхностном слое $x_{Bi}^{(S)}$ при температуре 673 K. Максимальная избыточная поверхностная концентрация висмута имеет место при $x_{Bi}^{(V)} \approx 40$ ат. % Bi и достигает величины $\Delta x_{Bi} = x_{Bi}^{(S)} - x_{Bi}^{(V)} = 24$ ат. %. В то же время для жидкого сплава эвтектического состава (44.5 мас. % Pb + 55.5 мас. % Bi [6]) величина Δx_{Bi} равна 17 ат. % Bi.

Таким образом, по результатам измерений ПН расплавленной системы Pb–Bi была определена поверхностная активность висмута в ней при высоких температурах, величина и характер поведения которой важны для практических приложений в различных областях науки и новой техники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Асхадуллин Р.Ш., Гулевич А.В., Дедуль А.В. и др.* 50 лет освоения технологии тяжелых теплоносителей (свинец–висмут, свинец, галлий) / Под ред. Симакова А.А. Обнинск, Калужская обл.: ФЭИ, 2001. 28 с.
2. *Алчагиров Б.Б., Арнольдов М.Н., Бекулов В.Б. и др.* // Теплофизика высоких температур. 2003. Т. 41. № 6. С. 890.
3. *Presten-Thomas H.* // Metrologia. 1990. V. 27. № 1. P. 3.
4. *Немченко В.Л., Попель С.И.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 7. С. 1822.
5. *Guggenheim E.A., Adam N.K.* // Proc. Royal. Soc. 1933. V. 139A. № 837. P. 218.
6. *Кириллов П.Л.* Теплофизические свойства свинца, висмута и их эвтектического сплава. Обзор ФЭИ–0286. М.: ЦНИИАтоминформ, 1998. 28 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1524–1526

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.613.5:541.132

РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ КАТИОННЫХ И АНИОННЫХ ЗАМЕЩЕНИЯХ

© 2004 г. Н. К. Ткачев, М. А. Кобелев

Российская академия наук, Уральское отделение,
Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург
E-mail: M.Kobelev@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 27.05.2003 г.

Рассчитано поверхностное натяжение галогенидов щелочных металлов в ряду галогенидов цезия и в хлоридах щелочных металлов. Показано, что влияние заряжения поверхности в изученных солях можно адекватно описать с использованием среднесферического приближения и параметризованного профиля плотности.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по поверхностному натяжению простых галогенидов щелочных металлов (ГЩМ), находящихся вблизи температуры плавления [1], который, однако, не получил адекватного теоретического описания в рамках современных представлений о природе поверхности классических ионных жидкостей. В особенности это касается влияния двойного электрического слоя (ДЭС) на характеристики поверхности расплавов ГЩМ, обусловленного отличиями размеров катиона и аниона соли. Ясно, что указанный эффект должен проявляться при рассмотрении зависимости поверхностного натяжения от природы катионных или анионных замещений.

При феноменологическом анализе экспериментальных данных было показано [2], что приведенная величина поверхностного натяжения $\tilde{\sigma}$ при учете зависимости от различий в диаметрах катиона и аниона ГЩМ может быть представлена в виде двух слагаемых:

$$\tilde{\sigma} = \sigma\varepsilon a^3/e^2 = \tilde{\sigma}_0 + \tilde{\sigma}_{el} = A - B\delta^2, \qquad (1)$$

где σ – измеряемая величина поверхностного натяжения расплавленной соли, e – величина элементарного заряда, ε – относительная диэлектрическая постоянная (далее всюду полагается равной единице), a – ближайшее расстояние катион–анион, которое может быть определено по данным о мольном объеме расплава: $a = V_m^{1/3}$, A и B – универсальные коэффициенты для всего ряда солей ГЩМ. Параметр, описывающий различия в размерах, определяется следующим образом:

$$\delta = (a_+ - a_-)/a_-,$$

где a_-, a_+ – диаметры аниона и катиона соответственно.

Первое слагаемое в уравнении (1) связано с анизотропией плотности вдоль направления нормали к поверхности. Оно может быть определено как поверхностное натяжение симметричной соли, когда диаметры катиона и аниона одинаковы. Второе слагаемое возникает только в случае несимметричного электролита и может быть связано с различиями либо величин зарядов, либо размеров катиона и аниона ГЩМ. Это обусловливает формирование на границе раздела ДЭС, что, в соответствии с законами электрокапиллярности [3], всегда приводит к уменьшению поверхностного натяжения. Причем это понижение должно быть пропорционально квадрату контактной разности потенциалов φ, во всяком случае, при малых φ, которая, в свою очередь, пропорциональна параметру асимметрии [2]:

$$\tilde{\sigma}_{el} \approx \varphi^2 \approx \delta^2.$$

Коэффициент A в уравнении (1), характеризующий величину поверхностного натяжения для симметричной соли, был определен в работе [4]. В рамках теории функционала плотности в приближении квадрата градиента с использованием обобщенного среднесферического приближения (GMSA) было рассчитано поверхностное натяжение для симметричной системы заряженных твердых сфер или так называемой ограниченной примитивной модели электролита (RPM). Симметричная модель электролита характеризуется тем, что диаметры катиона и аниона соли полагаются одинаковыми, а заряды различаются по знаку, но равны по величине. Автор [5] попытался оценить вклад эффектов ДЭС в поверхностное натяжение для солей с различающимися ионными диаметра-

ми в рамках этого подхода. Однако результаты этих расчетов неадекватно описывают зависимость поверхностного натяжения (1) от природы катионных или анионных замещений.

Цель данной работы – показать, что с помощью среднесферического приближения (MSA) можно рассчитать поверхностное натяжение в согласии с экспериментальными данными в ряду галогенидов цезия и в хлоридах щелочных металлов при использовании табулированных ионных радиусов.

Рассмотрим несимметричный электролит как систему заряженных твердых сфер различающихся диаметров, состоящую из N_+ катионов и N_- анионов (полное число частиц $N = N_+ + N_-$), помещенных в среду с диэлектрической постоянной ε. Диаметры катиона и аниона удобно определить следующим образом: $a_+ = a$, $a_- = a(1 + \delta)$.

Запишем энергию Гельмгольца пространственно-неоднородной несимметричной ионной системы для плоской задачи (см., например, [4]):

$$\frac{Fa^3}{Vk_BT} = \int dz\left[f(\rho, q) + \frac{\alpha}{2}\left(\frac{d\rho}{dz}\right)^2 + \frac{\beta}{2}\left(\frac{dq}{dz}\right)^2 + \gamma\left(\frac{d\rho}{dz}\right)\left(\frac{dq}{dz}\right) + \frac{1}{2}\varphi q\right]. \quad (2)$$

Интегрирование ведется вдоль пространственной координаты (z), которая направлена вдоль нормали к поверхности. Здесь $\rho(z) = N(z)a^3/V$ – приведенный профиль плотности, $q(z)$ – распределение плотности заряда; α, β, γ – коэффициенты при градиентных слагаемых, которые определяются с помощью вторых моментов соответствующих корреляторов, V – объем системы, k_B – постоянная Больцмана, T – температура.

Локальную плотность энергии Гельмгольца $f(\rho, q)$ при малых отличиях размеров катионов и анионов можно разложить в ряд по плотности заряда, которая должна быть в этом случае малым параметром:

$$f(\rho, q) = f(\rho, q = 0) + \left.\frac{\partial f(\rho, q)}{\partial q}\right|_{q=0} q + \ldots . \quad (3)$$

В простейшем случае можно ограничиться линейным приближением и также пренебречь слагаемыми, содержащими градиенты плотности заряда. Тогда анализ условий равновесия пространственно-неоднородной соли приводит к следующему выражению для распределения контактной разности потенциалов:

$$\varphi = -\left.\frac{\partial f(\rho, q)}{\partial q}\right|_{q=0}. \quad (4)$$

Величина производной может быть вычислена, например, в приближении MSA [6] при формальном продолжении энергии Гельмгольца в область ненулевых значений плотности заряда:

$$\left.\frac{\partial f(\rho, q)}{\partial q}\right|_{q=0} = f_q^{HS}(\rho) + f_q^{coul}(\rho). \quad (5)$$

Здесь $f_q^{HS}(\rho)$ – вклад взаимодействия твердых сфер с различающимися диаметрами, который вычисляется согласно [7]; $f_q^{coul}(\rho)$ описывает кулоновские взаимодействия различных по размерам частиц в теории заряженных твердых сфер с произвольными диаметрами.

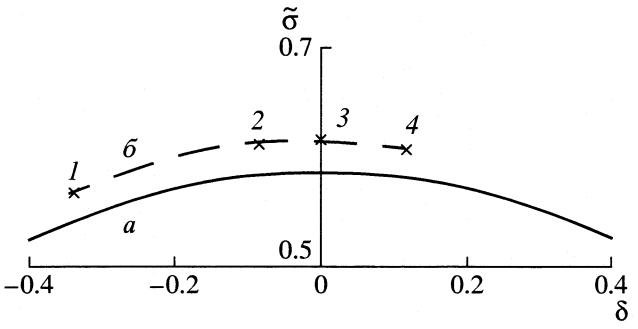


Рис. 1. Зависимости приведенного поверхностного натяжения ($\tilde{\sigma}$) при 1100 K от параметра различия размеров катиона и аниона (δ) в ряду галогенидов цезия CsX; X = F (*1*), Cl (*2*), Br (*3*) и I (*4*); *а* – расчет, *б* – аппроксимация экспериментальных данных [1].

В данной работе использован параметризованный профиль плотности вида:

$$\rho(z) = \frac{\rho_L}{2}\left[1 - \mathrm{th}\left(\frac{z}{\xi}\right)\right], \quad (6)$$

где ρ_L – плотность жидкой фазы, ξ – характерная толщина переходного слоя, которая в рамках используемого микроскопического приближения равна $\xi = 0.33(a_+ + a_-)$ [4]. Подчеркнем, что здесь пренебрегается влиянием ДЭС на формирование профиля плотности.

Вклад двойного слоя в поверхностное натяжение находился стандартным способом [3]:

$$\tilde{\sigma}_{el} = -\frac{\varepsilon}{4\pi}\int\left(\frac{d\varphi(z)}{dz}\right)^2 dz.$$

Результаты расчетов поверхностного натяжения при анионных замещениях для ряда галогенидов цезия вместе с экспериментальными данными представлены на рис. 1. На рис. 2 сопоставляются экспериментальные данные для катионных замещений в хлоридах с рассчитанной кривой зависимости поверхностного натяжения от размерной асимметрии. Для цели сравнения использованы экспериментальные данные, полученные методом максимального давления в газовом пузырьке

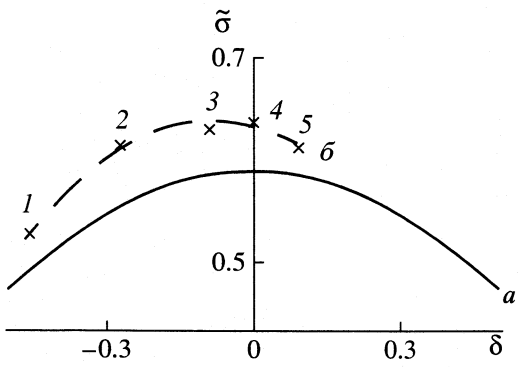


Рис. 2. Зависимости приведенного поверхностного натяжения ($\tilde{\sigma}$ от δ) при 1100 K в хлоридах щелочных металлов MCl; M = Li (*1*), Na (*2*), K (*3*), Rb (*4*) и Cs (*5*); *а* и *б* – см. рис. 1.

[1], причем погрешности определения поверхностного натяжения данным методом не превышают размера маркеров на рисунках.

Как видно, наблюдается хорошее согласие расчета с экспериментальными данными [1] для рассмотренных галогенидов, несмотря на то, что в расчете использовались только табулированные ионные радиусы [8]. Отметим, что при переходе от ряда цезия к хлоридам, т.е. при уменьшении диаметра фиксированного иона закономерно увеличивается значение коэффициента B (от 0.37 в ряду Cs до 0.46 в хлоридах). Некоторое занижение рассчитанного в рамках использованной теории поверхностного натяжения по сравнению с экспериментальными данными может быть связано с неизбежной неточностью экстраполяции ионных радиусов в область жидкой фазы.

В заключение отметим, что рассмотренная модель поверхности расплавленных солей позволяет сформулировать простую схему интерпретации экспериментальных данных. С ее помощью можно оценить толщину переходного слоя и вклад заряжения в поверхностное натяжение расплава. Интересно также расширить класс солевых расплавов для выяснения рамок применимости теории такого типа. Вклад градиента заряда в формирование характеристик поверхности солевых расплавов также практически не изучен.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 03-03-32325).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Степанов В.П.* Межфазные явления в ионных солевых расплавах. Екатеринбург: Наука, 1993. 316 с.
2. *Ткачев Н.К., Кобелев М.А., Степанов В.П.* // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 6. С. 643.
3. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Собрание избранных трудов. Т. III. Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 460 с.
4. *Telo da Gama M.M., Evans R., Sluckin T.J.* // Mol. Phys. 1980. V. 41. № 6. P. 1355.
5. *Sluckin T.J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1981. V. 77. № 6. P. 1029.
6. *Blum L.* // Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives / Ed. by Eyring H., Henderson D. N.Y., Academic Press, 1980. V. 5. P. 1–69.
7. *Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 4. P. 1523.
8. *Fumi F.G., Tosi M.P.* // J. Phys. and Chem. Solids. 1964. V. 25. № 1. P. 31.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1527–1530

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.344.015.3:546.654'42'74'21

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ La–Sr–Ni–O

© 2004 г. М. А. Бобина, Н. А. Яковлева, Л. Я. Гаврилова, В. А. Черепанов

Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург

E-mail: vladimir.cherepanov@usu.ru

Поступила в редакцию 15.07.2003 г.

Методом гомогенизирующих отжигов образцов, полученных путем твердофазного синтеза из оксидов и карбонатов или через прекурсоры в виде нитратов и цитратов соответствующих металлов, изучены фазовые равновесия в системе La–Sr–Ni–O при 1100°C на воздухе. Определены границы областей гомогенности твердых растворов, образующихся в системе в этих условиях: $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($0 \le x \le 0.8$) (структура типа K_2NiF_4) и $La_{4-x}Sr_xNi_3O_{10}$ ($0 \le x \le 0.05$) (пр. гр. *Cmca*), и показано отсутствие заметной растворимости стронция в никелате $La_3Ni_2O_7$. Для однофазных твердых растворов с использованием метода Ритвелда рассчитаны структурные параметры. Построено изобарно-изотермическое сечение диаграммы состояния системы.

Уделяемое в последние годы внимание к никелатам редкоземельных и щелочно-земельных металлов вызвано перспективами их практического использования в качестве электродных материалов высокотемпературных топливных элементов [1], высокой каталитической активностью [2, 3]. Тем не менее, в литературе практически отсутствуют сведения о фазовых равновесиях в оксидных системах, содержащих редкоземельные элементы, щелочно-земельные металлы и никель. Цель настоящей работы – установление областей гомогенности твердых растворов при частичном замещении лантана на стронций в никелатах и построение диаграммы состояния системы La–Sr–Ni–O при 1100°C на воздухе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали оксид лантана La_2O_3 квалификации ЛаО-Д, карбонат стронция $SrCO_3$, квалификации "ос. ч." и оксид никеля NiO квалификации "ос. ч.". Исходные вещества предварительно прокаливали на воздухе: La_2O_3 при 1200°C, $SrCO_3$ при 600°C, NiO при 700°C в течение 3–4 ч. Затем их закаливали при комнатной температуре, и оксид лантана переносили в предварительно взвешенный бюкс. Навески карбоната стронция и оксида никеля рассчитывали по известной навеске оксида лантана. Полученные смеси перетирали в агатовой ступке в среде этилового спирта и далее постадийно отжигали в интервале температур от 850 до 1100°C. Суммарное время отжига при температуре 1100°C составляло 70–400 ч.

Показано, что использование керамического метода не позволяет получить однофазные $La_3Ni_2O_7$, $La_4Ni_3O_{10}$ и твердые растворы на их основе даже при увеличении температуры до 1150°C и времени синтеза до 400 ч. Поэтому для их получения использовали методы предварительной подготовки шихты (называемые иногда методом Печини). Исходные вещества (предварительно прокаленные также как в керамическом методе) растворяли в разбавленной азотной кислоте, взятой в небольшом избытке относительного требуемого по стехиометрии количества. Далее синтез вели двумя различными путями. В первом случае к раствору добавляли некоторое количество 5%-ного раствора поливинилового спирта. Во втором случае в раствор нитратов вносили лимонную кислоту в небольшом избытке относительного эквивалентного количества, требуемого для перевода нитратов в цитраты. После этого растворы упаривали в фарфоровой чашке до практически сухих солей вплоть до их возгорания. Остаток переносили в тигель и медленно ступенчато нагревали до 300°C и далее до 500°C, выдерживая при каждой температуре 2–3 ч, а затем до 800°C и отжигали 10–12 ч. Заключительный отжиг проводили при 1100°C на воздухе в течение 70–120 ч с промежуточными перетираниями.

Во всех случаях образцы закаливали при комнатной температуре, вынимая тигли из разогретой печи на массивную медную плиту. При этом скорость закалки в интервале температур от 1100 до 600°C, т.е. там, где твердофазные превращения могут проходить с заметными скоростями, составляла ~1000 К/мин.

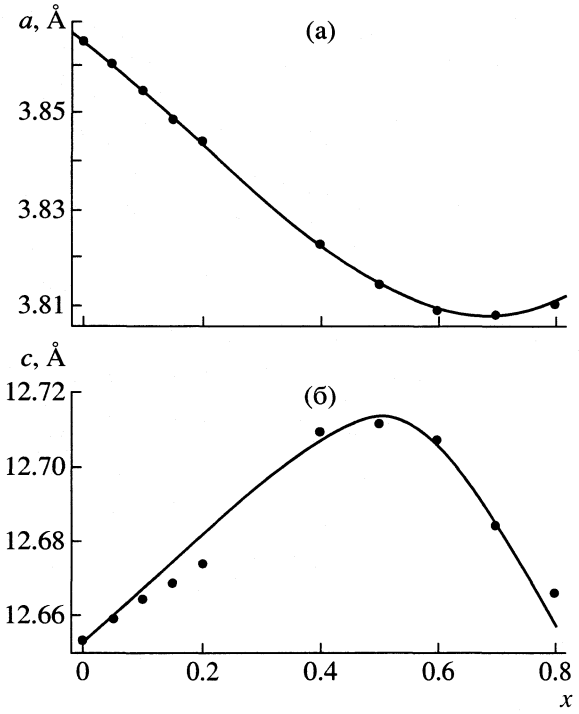


Рис. 1. Параметры a (а) и c (б) элементарных ячеек твердых растворов $La_{2-x}Sr_xNiO_4$.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1 в CuK_α-излучении, монохроматор из пиролитического графита на отраженном пучке. Уточнение параметров элементарных ячеек проводили с использованием метода Ритвелда.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение фазовых равновесий в системе La–Sr–Ni–O проводили при 1100°C на воздухе.

Твердые растворы $La_{2-x}Sr_xNiO_4$

Твердые растворы состава $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ неоднократно получали и изучали ранее [4–7]. Однако в разных работах образцы синтезировали при различных условиях. Рентгенофазовый анализ закаленных образцов показал, что область гомогенности твердых растворов $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ при 1100°C на воздухе составляет $0 \le x \le 0.8$. Образец с $x = 0.825$ содержал в своем составе следы оксидов никеля и стронция. Однофазные твердые растворы $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ обладают тетрагональной структурой типа K_2NiF_4. Для однофазных образцов с использованием метода Ритвелда рассчитаны структурные параметры. Зависимости параметров элементарных ячеек от содержания стронция представлены на рис. 1. Общий вид зависимостей аналогичен найденному ранее для кобальтитов лантана и стронция со структурой типа K_2NiF_4 [8]. С увеличением количества введенного стронция параметр a сначала уменьшается, проходит через минимум и плавно возрастает, в изменении параметра c наблюдается обратная зависимость.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек (Å) твердых растворов $La_{4-x}Sr_xNi_3O_{10}$

x	a	b	c
0.0	5.4046(2)	28.090(1)	5.4550(2)
0.025	5.4056(2)	28.189(1)	5.4502(2)
0.05	5.4076(2)	28.196(1)	5.4472(3)

Твердые растворы $La_{4-x}Sr_xNi_3O_{10}$ и $La_{3-x}Sr_xNi_2O_7$

Данные о возможности получения твердых растворов состава $La_{4-x}Me_xNi_3O_{10}$ где Me – щелочно-земельные металлы, весьма немногочисленны [9–11], а для состава $La_{3-x}Me_xNi_2O_7$ отсутствуют.

Для определения границ растворимости стронция в $La_4Ni_3O_{10}$ приготовили образцы с соотношениями исходных компонентов, соответствующими образованию $La_{4-x}Sr_xNi_3O_{10}$ с $x = 0$, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4. Для приготовления использовали методы предварительной подготовки шихты через прекурсоры. Суммарное время отжига образцов при 1100°C составило 150 ч. По результатам РФА закаленных образцов область существования $La_{4-x}Sr_xNi_3O_{10}$ составляет $0 \le x \le 0.05$. Все образцы с $x > 0.05$ неоднофазны – при $x = 0.075$, 0.1 и 0.2; кроме граничного твердого раствора $La_{3.95}Sr_{0.05}Ni_3O_{10}$ присутствовали фазы со структурой типа K_2NiF_4 и NiO, а с $x = 0.3$ и 0.4 в равновесии сосуществуют только две фазы: $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ и NiO.

Никелат $La_4Ni_3O_{10}$ и твердые растворы на его основе кристаллизуются в пространственной группе *Cmca*, параметры элементарной ячейки приведены в табл. 1.

Рентгенофазовым анализом закаленных образцов соответствующих составов показано отсутствие заметной растворимости стронция в никелате $La_3Ni_2O_7$. Однофазный $La_3Ni_2O_7$, полученный по цитратной технологии, имеет орторомбическую структуру (пр. гр. *Cmcm*, параметры элементарной ячейки $a = 5.4014(5)$ Å, $b = 20.446(2)$ Å, $c = 5.4989(6)$ Å.

На основании результатов РФА 45 образцов построено изобарно-изотермическое сечение диаграммы состояния системы La–Sr–Ni–O при 1100°C на воздухе (рис. 2а). Предельная растворимость стронция в оксиде лантана при условиях ис-

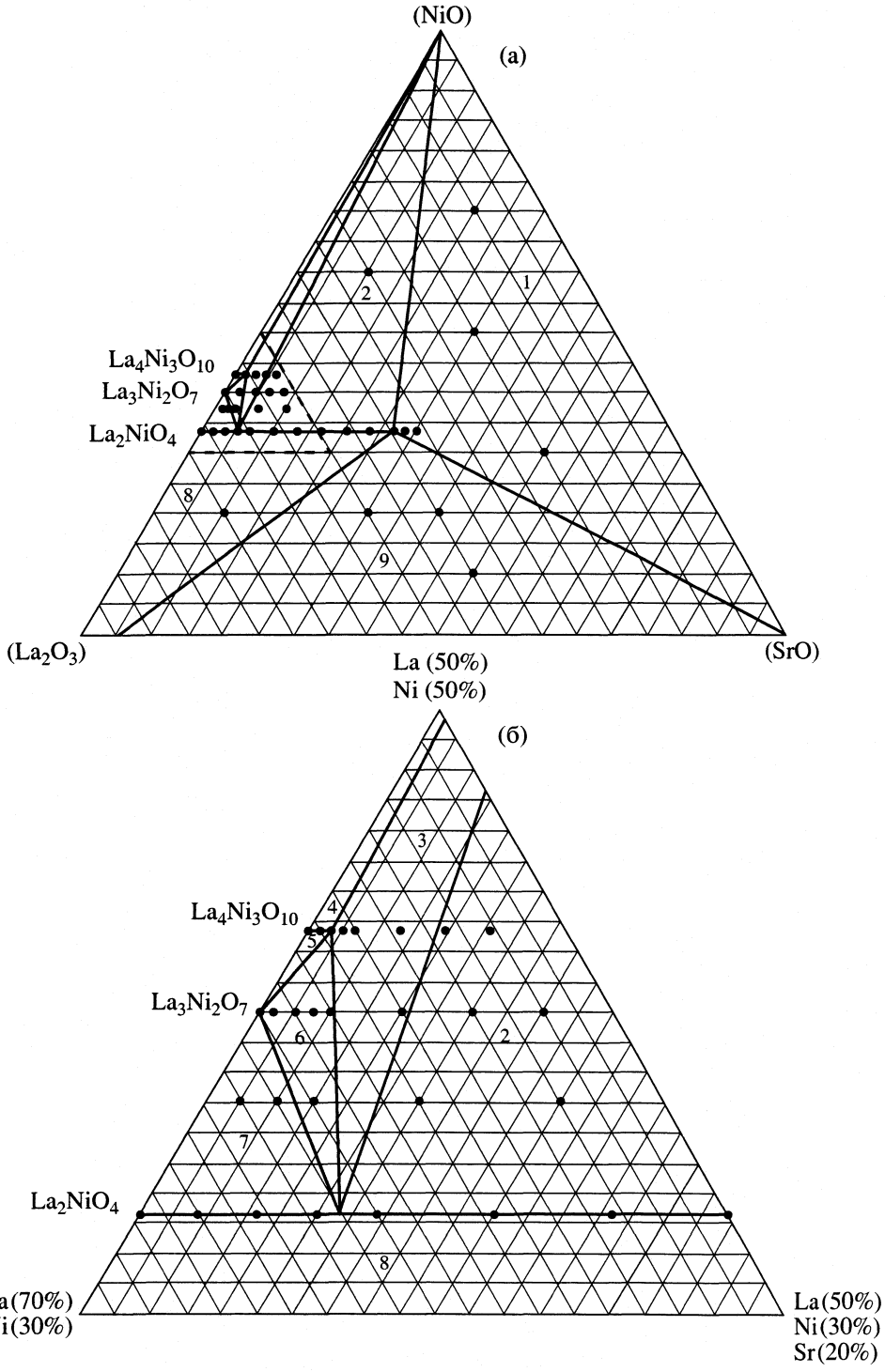


Рис. 2. Изобарно-изотермическая проекция (1100°C, воздух) диаграммы состояния системы La–Sr–Ni–O на треугольник составов металлических компонентов (а); треугольная область, выделенная пунктирной линией, в увеличенном виде (б).

следования взята из [8]. Для большей наглядности фрагмент диаграммы в области составов вблизи незамещенных никелатов лантана представлен на рис. 2б. Фазовый состав всех областей диаграммы приведен в табл. 2.

Фиксированный состав твердого раствора $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ (x = 0.17), равновесно сосуществующего с другими фазами в областях 3 и 6, определен приблизительно, основываясь на значениях параметров элементарной ячейки твердого рас-

Таблица 2. Фазовый состав областей на диаграмме состояния системы La–Sr–Ni–O, представленной на рис. 2 и 3

№ поля	Фазовый состав
1	$La_{1.2}Sr_{0.8}NiO_4$, NiO, SrO
2	$La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($0.17 \le x \le 0.8$), NiO
3	$La_{1.83}Sr_{0.17}NiO_4$, $La_{3.95}Sr_{0.05}Ni_3O_{10}$, NiO
4	$La_{4-x}Sr_xNi_3O_{10}$ ($0 \le x \le 0.05$), NiO
5	$La_{4-x}Sr_xNi_3O_{10}$ ($0 \le x \le 0.05$), $La_3Ni_2O_7$
6	$La_3Ni_2O_7$, $La_{3.95}Sr_{0.05}Ni_3O_{10}$, $La_{1.83}Sr_{0.17}NiO_4$
7	$La_3Ni_2O_7$, $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($0 \le x \le 0.17$)
8	$La_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($0 \le x \le 0.8$), $(La_{1-y}Sr_y)_2O_3$ ($0 \le y \le 0.05$)
9	$La_{1.2}Sr_{0.8}NiO_4$, $La_{1.9}Sr_{0.1}O_3$, SrO

твора со структурой типа K_2NiF_4 в соответствующих образцах, из концентрационной зависимости, представленной на рис. 1.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов №№ 01-03-96453, 01-03-96458) и CRDF № REC-005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nozawa K., Orui H., Chiba R., Arakawa M.* // VII Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VII) / Ed. by Yokokawa H., Singhal S.C. Pennington, NJ.: The Electrochem. Soc. Proc. Ser., 2001. PV. 2001–16. P. 983.
2. *Варламов В.И., Головчан О.Н.* // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. № 10. С. 2329.
3. *Gunasekaran N., Meenakshisundaram A., Srinivasan V.* // Indian J. Chem. 1982. V. A21. № 4. P. 346.
4. *Махнач Л.В., Толочко С.П., Кононюк И.Ф. и др.* // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 12. С. 1678.
5. *Takeda Y., Kanno R., Sakano M.* // Mat. Res. Bull. 1990. V. 25. № 3. P. 293.
6. *Cava R. J., Batlogg B., Palstra T. T.* et. al. // Phys. Rev. 1991. V. 43. № 1. P. 1229.
7. *Sayagués M.J., Vallet-Regí M., Caneiro A., González-Calbet J.M.* // Solid State Ionics. 1993. V. 66. P. 21.
8. *Cherepanov V.A., Barkhatova L.Yu., Petrov A.N., Voronin V.I.* // Solid Oxide Fuel Cells IV / Ed. by Dokiya M., Yamamoto O., Tagawa H., Singhal S.C. Pennington, NJ.: The Electrochem. Soc. Proc. Ser., 1995. PV. 95–1. P. 434.
9. *Вашук В.В., Ольшевская О.П., Продан С.А., Толочко С. П.* // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 7. С. 972.
10. *Вашук В.В., Ольшевская О.П., Савченко В.Ф., Пучкаева Е.Я.* // Там же. 1994. Т. 30. № 11. С. 1454.
11. *Вашук В.В., Ольшевская О.П., Продан С.А.* // Там же. 1996. Т. 32. № 4. С. 488.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1531–1534

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.821:541.183

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ НА АДСОРБЦИЮ ПИРИДИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2004 г. Т. А. Краснова*, О. В. Беляева*, М. П. Кирсанов*, Н. Ю. Шишлянникова**

*Кемеровский технологический институт пищевой промышленности

**Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт угля и углехимии, Кемерово

E-mail: root@mail.kemtipp.ru

Поступила в редакцию 21.07.2003 г.

Исследовано влияние предварительной термической обработки активного угля марки АГ-ОВ-1 на адсорбцию пиридина из водных растворов. Показано, что прогрев активного угля изменяет соотношение кислородсодержащих поверхностных групп и увеличивает адсорбцию пиридина на 70–90%. Предположено, что рост адсорбции пиридина на прогретых углях происходит за счет изменения как характеристик адсорбента, так и состояния его поверхности.

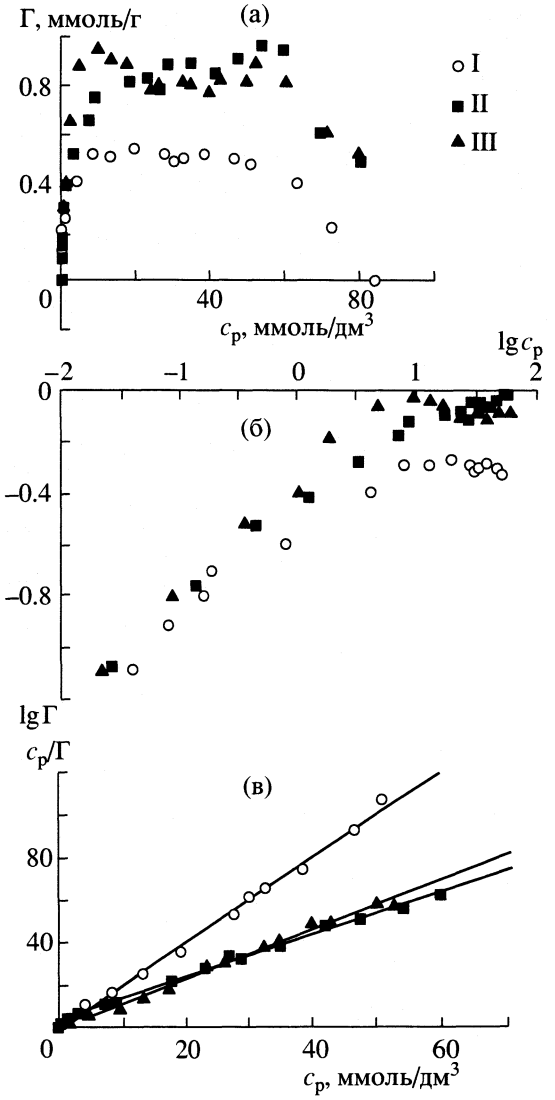
Пиридин и его производные используются на предприятиях органического синтеза в технологии производства красителей, лекарственных препаратов, средств защиты растений, синтетических волокон и ряда других веществ, поэтому в низких концентрациях могут присутствовать в стоках этих, а также коксохимических и металлургических предприятий [1, 2]. Он относится к веществам, плохо подвергающимся как биохимическому разложению, так и окислению озоном [3, 4]. По санитарно-токсикологическому показателю для водоемов хозяйственно-питьевого водопользования установлена ПДК пиридина 0.2 мг/дм^3 [3].

Наиболее перспективными методами очистки сточных вод с низким содержанием органических веществ являются сорбционные методы. Общеизвестно, что величина адсорбции зависит от состояния поверхности адсорбента. Температура предварительного прогрева адсорбентов для удаления поглощенных при хранении газообразных веществ и паров воды варьируется от 105 до 300°С [5, 6]. Однако в [7] указано, что уже при комнатной температуре на поверхности активного угля происходит хемосорбция кислорода, увеличивающаяся с ростом температуры, в результате чего меняются свойства поверхности. В интервале температур 0–100°С поглощается до 2–3% кислорода с образованием непрочных поверхностных соединений C_xO_y предположительно основного характера, которые могут быть удалены только в виде оксидов углерода. При 110–160°С фазовые оксиды не образуются, а выше 200°С взаимодействие углей с кислородом также сопровождается хемосорбцией и, кроме того, обгаром угля. При этом углем связывается до 15–25% кислорода в виде поверхностных оксидов преимущественно кислотного типа, такой уголь уже считают окисленным [7].

В данной работе изучалось влияние предварительного прогрева активных углей в присутствии кислорода на адсорбцию пиридина из водных растворов. В качестве объекта исследования был выбран отечественный активный уголь (АУ) марки АГ-ОВ-1 (I), который предварительно отсеивался, отмывался дистиллированной водой от пыли и сушился при 105°С в течение 24 ч. Затем одна часть подготовленного таким образом угля подвергалась прогреву в термостатируемом шкафу с принудительной вентиляцией при 120°С (II) в течение 8 ч, а другая – при 250°С (III) в течение 5 ч. После прогрева все угли охлаждались в эксикаторе и хранились в герметично закрытой посуде.

Адсорбция изучалась в статических условиях при 20°С на модельных растворах, концентрация адсорбируемого вещества в которых составляла 0.03–86.4 ммоль/дм^3; соотношение навеска адсорбента : объем исследуемого раствора – 1 : 100. Пиридин предварительно очищался согласно общепринятой методике [8]. Для установления равновесия приготовленные системы выдерживались 24 ч при периодическом перемешивании. Определение концентрации проводилось по собственному поглощению растворов пиридина с pH 5.6–5.9 при длине волны 256 нм на приборе СФ-46 методом абсолютной калибровки [9]. Калибровочный график линеен в диапазоне оптической плотности 0–0.96. Величина избыточной адсорбции Гиббса рассчитывалась по формуле:

$$\Gamma = [(c - c_p)V]/m, \quad (1)$$



Изотермы избыточной адсорбции пиридина на образцах I–III (а) и их анаморфозы в координатах уравнений Фрейндлиха (б) и Ленгмюра (в).

где Г – избыточная адсорбция Гиббса, ммоль/г; c – исходная концентрация пиридина, ммоль/дм^3; $c_р$ – равновесная концентрация пиридина, ммоль/дм^3; V – объем исследуемого раствора, дм^3; m – масса навески адсорбента, г [10, 11].

Изотермы избыточной адсорбции Гиббса (рисунок а) представляют собой кривые с протяженным плато (до равновесной концентрации $c_р$ = = 60 ммоль/дм^3). Из рисунка а видно, что на термически обработанных углях адсорбция значительно выше, чем на исходном. Для образца угля III в области $c_р$ до 20 ммоль/дм^3 наблюдается прохождение изотермы через максимум, характерный для АУ марок АГ-5 и СКД-515 [12], который отсутствует у образцов I и II. При $c_р$ ~ 20 – 86 ммоль/дм^3 изотермы для II и III близки по форме, причем для образца II значения избыточной адсорбции Гиббса несколько выше, чем для III. В исследованном интервале исходных концентраций для II и III не наблюдается области отрицательной адсорбции, характерной для образца I (Г = –0.03 ммоль/г при $c_р$ = 84.2 ммоль/дм^3; Г = –0.32 ммоль/г при $c_р$ = = 101.2 ммоль/дм^3 (не указана на графике)). Уменьшение адсорбции при $c_р$ > 60 ммоль/дм^3 для образцов II и III, а также появление отрицательной адсорбции для образца I, возможно, происходит вследствие увеличения погрешности при расчетах, связанной с поглощением растворителя (воды) и изменением объема раствора [13], которое подтверждается экспериментально, но не учитывалось.

Для обработки полученных результатов использовались достаточно корректно описывающие поведение систем адсорбент – адсорбат (в предположении, что адсорбция происходит на одних и тех же активных центрах и ограничивается образованием монослоя) простые уравнения Фрейндлиха

$$\Gamma = \beta c_р^{1/n} \qquad (2)$$

(где β – константа, численно равная адсорбции при концентрации равновесного раствора, равной единице; $1/n$ – константа, зависящая от термодинамических параметров системы) и Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{max} b c_р/(1 + b c_р) \qquad (3)$$

(где Γ_{max} – максимальная адсорбция, $c_р$ – равновесная концентрация, b – константа, связанная с энергией Гиббса адсорбции $\Delta G_{адс}$ следующим соотношением:

$$\Delta G_{адс} = -RT\ln(bW), \qquad (4)$$

где W – молярная концентрация воды (55.55 моль/дм^3 при 20°C).

Уравнения (2) и (3) хорошо описывают изотермы до $c_р \approx 60$ ммоль/дм^3. На изотерме Фрейндлиха (в линеаризированной форме) (рисунок б) наблюдается перегиб при $c_р \approx 8.1$, 8.8 и 9.2 ммоль/дм^3 для образцов I, II и III соответственно, позволяющий с большой вероятностью выделить для каждой кривой два линейных участка. Это может свидетельствовать о том, что при $c_р$ ~ 8.1–9.2 ммоль/дм^3 для всех образцов величина адсорбции становится постоянной, а также об изменении термодинамических параметров системы (меняются величина и знак константы $1/n$). Можно предположить, что в данном интервале концентраций начинается переориентация молекулы пиридина на поверхности АУ, описанная в [14] для системы пиридин–вода–отходы получения сланцевого масла. Линейная зависимость изотермы в координатах Ленгмюра (с $R^2 \approx 0.99$) (рисунок в) позволяет сделать предположение о мономолекулярной ад-

Таблица 1. Результаты обработки изотерм избыточной адсорбции по уравнениям Фрейндлиха (2) и Ленгмюра (3)

Образец	β	1/*n*	*B*	Γ_{max}, ммоль/г	$\Delta G_{адс}$, кДж/моль
	параметры (2)		параметры (3)		
I	0.270 (0.533)	0.316 (–0.013)	12.59	0.497	–16.23
II	0.343 (0.526)	0.343 (–0.143)	0.44	0.959	–7.79
III	0.440 (1.207)	0.414 (–0.011)	2.98	0.854	–23.66

В скобках указаны данные, полученные для линейных участков на изотерме Фрейндлиха при $c_p > 8.1$, 8.8 и 9.2 ммоль/дм^3 для образцов **I**, **II** и **III** соответственно.

сорбции пиридина. Параметры, рассчитанные по уравнениям (1)–(3), представлены в табл. 1.

Расчеты показывают, что в зависимости от температуры обработки численные значения β и 1/*n* растут до $c_p \approx 8.1$–9.2 ммоль/дм^3. В интервале концентраций $c_p \sim 9$–60 ммоль/дм^3 константы β для образцов I и II близки по значению и в 2 раза меньше, чем для III, а значение 1/*n* для II в 10 раз выше, чем для I и III. Величина максимальной избыточной адсорбции Гиббса (Γ_{max}) для образцов II и III больше в ~2 раза, чем для I. Значение энергии адсорбции Гиббса для образца II меньше в 2 и 3 раза, чем для I и III соответственно.

Для выяснения степени влияния состояния поверхности АУ после термической обработки на адсорбцию пиридина из водных растворов было проведено определение кислородсодержащих функциональных групп (КФГ) по методике [15, 16]; результаты представлены в табл. 2.

Согласно полученным результатам, при прогреве уменьшается концентрация карбоксильных групп для образцов II и III и увеличивается концентрация фенольных (II) и лактонных (III) групп. Для образца II уменьшилось содержание карбонильных групп. Общее изменение концентрации КФГ невелико. Появление максимума на начальном участке изотермы (до $c_p \approx 20$ ммоль/дм^3) для образца III объясняется, возможно, увеличением числа лактонных групп (в 2–3 раза по сравнению с I и II). В условиях эксперимента они могут подвергаться частичному гидролизу с образованием карбоксильных и гидроксильных групп, на которых молекула пиридина может специфически адсорбироваться за счет водородных связей.

Таблица 2. Результаты определения кислородсодержащих функциональных групп (мг-экв/г)

Образец	1	2	3	4
I	5.44	0.095	0.037	0.152
II	5.28	0.032	0.049	0.181
III	5.50	0.029	0.108	0.154

Обозначения: 1 – карбонильные, 2 – сильнокислотные (карбоксильные), 3 – слабокислотные (лактонные), 4 – фенольные группы.

Экспериментальные результаты показывают, что термическая обработка увеличивает адсорбцию пиридина из водных растворов на 70–90%. Прохождение изотермы через максимум для образца III свидетельствует о более интенсивной адсорбции вещества до $c_p \sim 20$ ммоль/дм^3 по сравнению с II. Можно предположить, что повышение адсорбции для образцов II и III происходит за счет общего изменения свойств активного угля (уменьшение влажности, увеличение зольности, изменение пористой структуры). При этом, вероятно, освобождаются дополнительные поверхностные активные центры. Кроме того, изменяются свойства поверхности в связи с образованием КФГ. Более высокие значения энергии адсорбции Гиббса для I и III по сравнению с II могут быть связаны с несколько большим вкладом специфических взаимодействий пиридина с поверхностью за счет водородных связей с карбоксильными (I) и гидролизованными лактонными (III) группами.

Таким образом, термическая обработка значительно увеличивает адсорбционную емкость АУ по пиридину, что может представлять практический интерес. Можно предположить, что рост адсорбции пиридина на прогретых углях происходит за счет суммарного изменения характеристик АУ (зольность, пористость и др.) и состояния его поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дирикс А., Кубичка Р.* Фенолы и основания из углей. М.: Гостоптехизд, 1958. 468 с.
2. *Чумаков Ю.И.* Пиридиновые основания. Киев: Техника, 1965. С. 54–56.
3. *Грушко Я.М.* Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Л.: Химия, 1982. С. 147–148.
4. *Когасов В.М., Пименов И.В.* Кокс и химия. 1991. № 3. С. 62.
5. Химия промышленных сточных вод / Под ред. Рубина А. М.: Химия, 1983. С. 359.
6. *Смирнов А.Д.* Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. С. 28–32.

7. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. Киев: Наук. думка, 1981. С. 10–11.
8. Органикум. Практикум по органической химии. Т. 2. М.: Мир, 1979. С. 367.
9. *Barton S.S.* // J. Colloid and Interface Sci. 1993. V. 158. P. 64.
10. *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г.* Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. С. 51.
11. *Кульский Л.А., Гороновский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А.* Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Киев: Наук. думка, 1980. Ч. 1. С. 679.
12. *Краснова Т.А., Кирсанов М.П., Беляева О.В., Шишлянникова Н.Ю.* Актуальные проблемы современной науки. 2003. № 4(13). С. 123.
13. *Воюцкий С.С.* Коллоидная химия. М.: Химия, 1964. 574 с.
14. *Zhu S., Bell P.R.F., Greenfild P.F.* // Water Res. 1988. V. 22. № 10. P. 1331.
15. *Фролов Ю.Г., Федосеев А.С., Авуцкая С.Г.* Разработка методов исследования поверхности углеродных материалов. М.: ВИНИТИ, 1987. С. 4–5.
16. *Черонис Н.Д., Ма Г.С.* Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М.: Химия, 1973. С. 463–465.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 8, с. 1535–1536

ХРОНИКА

МИХАИЛ ХРИСТОФОРОВИЧ КАРАПЕТЬЯНЦ (1914–1977)

27 марта 2004 г. исполнилось 90 лет со дня рождения доктора химических наук, профессора Михаила Христофоровича Карапетьянца. Практически вся жизнь этого выдающегося ученого была связана с Московским химико-технологическим институтом имени Д.И. Менделеева (ныне Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева), в который он поступил в 1933 г. После окончания института он был приглашен на работу ассистентом на кафедру физической и коллоидной химии, возглавляемую известным ученым Н.П. Песковым. В 1939г. Михаил Христофорович поступил в аспирантуру и одновременно приступил к чтению курса химической термодинамики для студентов.

В годы Великой Отечественной войны (1941–1945 гг.), когда большая часть сотрудников Менделеевского института была эвакуирована в г. Коканд, М.Х. Карапетьянц продолжал работать в Москве, выполняя ряд прямых заданий фронта.

В декабре 1942 г. М.Х. Карапетьянц защитил кандидатскую диссертацию по теме: "Конспект лекций по курсу химической термодинамики для химико-технологических вузов". В феврале 1943 г. он был избран доцентом кафедры физической химии МХТИ.

В 1949 г. вышла первая книга М.Х. Карапетьянца "Химическая термодинамика", а в 1950 г. как дополнение к ней "Примеры и задачи по химической термодинамике". Эти книги оказали огромное влияние на развитие химической термодинамики в нашей стране, сочетая в себе фундаментальность и оригинальность изложения материала, и были переведены на многие иностранные языки, неоднократно переиздавались в нашей стране и за рубежом. Эти книги были целиком построены на оригинальном материале, взятом из научных публикаций в журналах и сборниках научных работ по химической термодинамике. За них М.Х. Карапетьянцу была присуждена Государственная (Сталинская) премия в 1952 г.

Большую роль сыграли фундаментальные исследования М.Х. Карапетьянца в области развития методов сравнительного расчета свойств веществ. Эти методы, конечно, и ранее использовались в физико-химических расчетах, но в отличие от своих предшественников М.Х. Карапетьянц привел разрозненные методики в единую систему, которая отражает глубокие закономерности природы. Эти исследования составили основу его докторской диссертации: "Исследование в области методов сравнительного расчета физико-химических свойств различных веществ", которая была прекрасно защищена в 1957 г.

В 1960 г. М.Х. Карапетьянц был избран заведующим кафедрой общей и неорганической химии МХТИ им. Д.И. Менделеева. На этой кафедре Михаил Христофорович проработал вплоть до своей смерти, сделав кафедру центром притяжения для всех специалистов в области общей и неорганической химии, строения вещества, химической термодинамики.

Профессор М.Х. Карапетьянц – автор 580 научных трудов, в том числе 20 фундаментальных книг (четыре монографии, четыре справочника, 12 учебников), многие из которых переиздавались и были переведены на иностранные языки.

М.Х. Карапетьянц подготовил 60 кандидатов наук, являлся консультантом при написании шести докторских диссертаций. М.Х. Карапетьянц и его сотрудники выполнили много экспериментальных и расчетно-теоретических исследований термодинамических свойств различных веществ. По этой тематике М.Х. Карапетьянцем была написана книга: "Температуры кипения и давления насыщенного пара углеводородов", вышедшая в 1961 г.

Под руководством М.Х. Карапетьянца на кафедре общей и неорганической химии создавались новые учебные курсы, важнейшим из которых для российской высшей школы стал курс "Строение вещества". В 1964 г. этот курс впервые в СССР был введен в учебную вузовскую программу. В 1970 г. издательством "Высшая школа" был издан учебник М.Х. Карапетьянца и С.И. Дракина "Строение вещества", который активно использовался в различных вузах.

Михаил Христофорович неоднократно выезжал за рубеж для чтения лекций и оказания помощи иностранным вузам. В 1957–1959 гг. он был советником в Сычуанском университете Китайской Народной Республики, читал лекции и руководил исследовательскими работами в Пекинском и Шанхайском университетах, выступал с лекциями в Бирме, Венгрии, Германии.

Чрезвычайно высокий авторитет ученого способствовал тому, что многие кафедры отечественных и зарубежных вузов стремились устано-

вить контакты с кафедрой общей и неорганической химии МХТИ.

М.Х. Карапетьянц был членом 12 советов и комиссий, редколлегий трех научных журналов, редколлегий издательств "Химия", "Высшая школа", "Мир", членом, а затем заместителем председателя экспертной комиссии ВАК. В течение многих лет М.Х. Карапетьянц являлся заместителем председателя Научно-методического совета по химии при Министерстве высшего и среднего специального образования СССР. Он награжден несколькими правительственными наградами, удостоен звания "Заслуженный деятель науки и техники РСФСР".

Скончался Михаил Христофорович от инфаркта миокарда 23 мая 1977 г. в г. Бресте, где он должен был читать лекции.

Сдано в набор 20.02.2004 г. Подписано к печати 23.06.2004 г. Формат бумаги $60 \times 88^{1}/_{8}$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 8.8 тыс. Уч.-изд. л. 25.1 Бум. л. 12.0
Тираж 361 экз. Зак. 8540

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредитель: Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6