ISSN 0044-4537

Том 80, Номер 4

Апрель 2006



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.naukaran.ru
http://www.maik.ru



"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 80 № 4 2006 Апрель

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.А. Даванков, Ю.А. Ершов, Л.М. Кустов (*ответственный секретарь*), В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский, Р.З. Сагдеев, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов (*заместитель главного редактора*), С.Ф. Тимашев, Ю.К. Товбин, 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
Научно-производственное объединение
«Издательство "Наука"»

© Российская академия наук, 2006 г.
© Редколлегия "Журнала физической химии" (составитель), 2006 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 80, номер 4, 2006

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Тепловые эффекты диссоциации N,N-*бис*-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты
А. И. Лыткин, Н. В. Чернявская, И. А. Румянцева, Т. Д. Орлова, В. М. Никольский 583

Модели диаграмм состояния одно- и двухкомпонентных систем с гетерофазными равновесиями в критической и закритической областях сосуществования жидкости и пара
К. А. Халдояниди 588

Термодинамические свойства азота, аргона, кислорода и их смесей в области фазового перехода жидкость–газ
Г. Ш. Болтачев, В. Г. Байдаков 594

Термодинамические свойства и сольватация галогенидов лития в N-метилпирролидоне при 298.15 K
А. Н. Новиков, В. А. Василёв 598

Применение модели погруженного атома к жидким металлам. Жидкие галлий и висмут
Д. К. Белащенко, О. И. Островский 602

Термодинамические свойства слабосвязанного кислорода и электронный транспорт в $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ в окислительных условиях
И. А. Леонидов, М. В. Патракеев, В. Л. Кожевников 616

Термодинамические свойства Ln_2BaO_4 (Ln = Sm, Dy, Ho)
И. А. Успенская, З. С. Ваховская, М. М. Ефремова, М. Л. Ковба, А. Л. Емелина, Ж. В. Доброхотова, Ю. В. Горюшкина, Л. А. Тифлова, А. А. Попова, А. С. Монаенкова 622

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

"Мертвая зона" в пористой грануле катализатора для нестационарной параллельной реакции
В. В. Андреев 628

Роль самоингибирования в процессах горения
В. В. Азатян, И. А. Болодьян, Ю. Н. Шебеко, В. Ю. Навценя, А. Ю. Шебеко 634

Влияние условий приготовления на размер частиц Co в кобальт-нанесенных катализаторах синтеза Фишера–Тропша
П. А. Чернавский, Г. В. Панкина, В. В. Лунин 640

Превращение толуола на алюмо-оксидных и бифункциональных катализаторах
О. В. Маслобойщикова, Е. Г. Хелковская-Сергеева, В. И. Богдан, Т. В. Васина, Л. М. Кустов 646

Окисление хлорид-ионов совместным действием озона и перманганат-ионов
А. В. Леванов, И. В. Кусков, Э. Е. Антипенко, В. В. Лунин 653

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Энергии Гиббса переноса ионов кальция из воды в водно-ацетоновые смеси
Т. И. Чанкина, В. И. Парфенюк 658

Термодинамические характеристики реакций образования комплекса ванадия(V) с малоновой кислотой
П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, С. Н. Гридчин, Т. Д. Орлова, М. А. Задорова 663

Расчет частотной зависимости коэффициентов вязкости и модулей упругости растворов электролитов в широком интервале изменения термодинамических параметров
С. Одинаев, Н. Ш. Шарифов, А. Ш. Додарбеков 667

Вращательная подвижность фуллеропирролиноксила в растворе толуола
Д. А. Чернова, А. Х. Воробьев 673

Термодиффузионные характеристики хлоридов водорода и щелочных металлов в водно-метанольных растворах при 298.15 K
В. Н. Соколов, В. А. Кобенин, Н. А. Литова 677

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Топологический анализ электронной плотности и химическая связь в циклофосфазенах $P_nN_nX_{2n}$ (X = H, F, Cl; n = 2, 3, 4)
М. Ф. Бобров, Г. В. Попова, В. Г. Цирельсон 682

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Совместная адсорбция бензола и воды наноразмерными углеродными трубками
В. В. Туров, Г. П. Приходько, С. Я. Бричка, М. Д. Цапко 689

Адсорбция моно- и дисахаридов на поверхности аминированного кремнезема
Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков 695

Влияние донорно-акцепторных центров поверхности титаната бария на свойства композитов на основе цианового эфира поливинилового спирта
С. А. Алексеев, В. Г. Корсаков, М. М. Сычев, О. В. Лихачева, А. Г. Родионов, Л. Л. Еженкова 700

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Метод относительного анализа удерживания в ВЭЖХ. Сопоставление инкрементных зависимостей
В. И. Дейнека 704

Исследование эффективности монолитных капиллярных колонок на основе силикагеля в газовой хроматографии
А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов 709

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Вклад ионообменного фактора в потенциал медьсодержащего электроноионообменника
Т. А. Кравченко, Е. В. Золотухина, В. А. Крысанов, Л. В. Любарец 716

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Уширение полос электронных спектров и кинетика люминесценции дапоксила
В. И. Томин, К. Хубиш, А. В. Новожилов 723

Фотохимические реакции 9-(триметилстаннил)антрацена в различных растворителях
В. Л. Иванов, В. А. Рознятовский, Н. Н. Землянский, И. В. Борисова, Ю. А. Устынюк, А. Л. Бучаченко 729

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Влияние pH на термостабильность щелочной фосфатазы
Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторак, Е. С. Чухрай, С. А. Федосов 733

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О релаксационной теории стеклования жидкостей
Д. С. Сандитов, С. Ш. Сангадиев, Д. Н. Цыденова 737

Низкотемпературная радиационная полимеризация и природа активных центров в системе метилметакрилат–диоксид кремния
С. И. Кузина, И. П. Ким, Д. П. Кирюхин, А. И. Михайлов 743

Роль иона лантаноида при мицеллообразовании и самоорганизации лиотропных жидкокристаллических систем
Н. М. Селиванова, В. В. Осипова, Ю. Г. Галяметдинов 753

Влияние ультразвуковой обработки растворов C_{60}
на кристаллическую структуру осажденного фуллерита
Ю. М. Шульга, С. А. Баскаков, В. М. Мартыненко, В. И. Петинов, В. Ф. Разумов, Д. В. Щур 758

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Метод расчета энтальпии гидрофобного эффекта
Б. Н. Соломонов, И. А. Седов, М. А. Варфоломеев 763

Стандартная энтальпия образования La_2CoO_4(к)
С. Н. Соловьев, К. А. Минасян, А. А. Корунов 767

Сдано в набор 17.10.2005 г. Подписано к печати 07.02.2006 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 8.3 тыс. Уч.-изд. л. 25.0 Бум. л. 12.0
Тираж 341 экз. Зак. 1185

Учредитель Российская академия наук

Издатель – Научно-производственное объединение «Издательство "Наука"», 117997 Москва, Профсоюзная, 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6

Contents

Vol. 80, No. 4, 2006

Simultaneous English language translation of the journal is available from Pleiades Publishing, Inc.
Distributed worldwide by Springer. *Russian Journal of Physical Chemistry* ISSN 0036-0244.

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Heat Effects of Dissociation of *N,N-bis*-(Carboxymethyl)aspartic Acid.
A. I. Lytkin, N. V. Chernyavskaya, I. A. Rumyantseva, T. D. Orlova, and V. M. Nikol'skii 583

Formal Models of Phase Diagrams of One- and Two-Component Systems with Heterophase Equilibria in the Critical and Supercritical Regions of the Coexistence of Liquid and Vapor
K. A. Khaldoyanidi 588

The Thermodynamic Properties of Nitrogen, Argon, Oxygen, and Their Mixtures in the Region of the Liquid–Gas Phase Transition
G. Sh. Boltachev and V. G. Baidakov 594

The Thermodynamic Properties and Solvation of Lithium Halides in N-Methylpyrrolidone at 298.15 K
A. N. Novikov and V. A. Vasilev 598

The Embedded Atom Model for Liquid Metals: Liquid Gallium and Bismuth
D. K. Belashchenko and O. I. Ostrovskii 602

The Thermodynamic Properties of Bound Oxygen and Electron Transport in $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ under Oxidizing Conditions
I. A. Leonidov, M. V. Patrakeev, and V. L. Kozhevnikov 616

The Thermodynamic Properties of Ln_2BaO_4 (Ln = Sm, Dy, Ho)
I. A. Uspenskaya, Z. S. Vakhovskaya, M. M. Efremova, M. L. Kovba, A. L. Emelina, Zh. V. Dobrokhotova, Yu. V. Goryushkina, L. A. Tiflova, A. A. Popova, and A. S. Monaenkova 622

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

"Dead Zone" in a Porous Catalyst Granule for a Nonstationary Parallel Reaction
V. V. Andreev 628

The Role Played by Self-Inhibition in Combustion Processes
V. V. Azatyan, I. A. Bolod'yan, Yu. N. Shebeko, V. Yu. Navtsenya, and A. Yu. Shebeko 634

The Influence of Preparation Conditions on the Size of Co Particles in Cobalt-Deposited Catalysts of the Fischer–Tropsch Synthesis
P. A. Chernavskii, G. V. Pankina, and V. V. Lunin 640

The Transformations of Toluene on Alumina and Bifunctional Catalysts
O. V. Masloboishchikova, E. G. Khelkovskaya-Sergeeva, V. I. Bogdan, T. V. Vasina, and L. M. Kustov 646

The Oxidation of Chlorine Ions under the Joint Action of Ozone and Permanganate Ions
A. V. Levanov, I. V. Kuskov, E. E. Antipenko, and V. V. Lunin 653

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Gibbs Energies of Transfer of Calcium Ions from Water into Water–Acetone Mixtures
T. I. Chankina and V. I. Parfenyuk 658

The Thermodynamic Characteristics of Complex Formation between Vanadium(V) and Malonic Acid
P. N. Vorob'ev, N. G. Dmitrieva, S. N. Gridchin, T. D. Orlova, and M. A. Zadorova 663

Calculations of the Frequency Dependences of Viscosity Coefficients and Elastic Moduli for Solutions of Electrolytes over Broad Ranges of Thermodynamic Parameter Variations
S. Odinaev, N. Sh. Sharifov, and A. Sh. Dodarbekov 667

The Rotational Mobility of Fulleropyrrolineoxyl in Toluene Solution
D. A. Chernova and A. Kh. Vorob'ev 673

The Thermal Diffusion Characteristics of Hydrogen and Alkali Metal Chlorides in Aqueous–Methanolic Solutions at 298.15 K
V. N. Sokolov, V. A. Kobenin, and N. A. Litova 677

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

A Topological Analysis of Electron Density and Chemical Bonding in Cyclophosphazenes $P_nN_nX_{2n}$ (X = H, F, Cl; n = 2, 3, 4)
M. F. Bobrov, G. V. Popova, and V. G. Tsirel'son 682

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Joint Adsorption of Benzene and Water on Carbon Nanotubes
V. V. Turov, G. P. Prikhod'ko, S. Ya. Brichka, and M. D. Tsapko 689

Adsorption of Mono- and Disaccharides on the Aminated Silica Surface
N. A. El'tekova and Yu. A. El'tekov 695

Effect of Donor–Acceptor Sites at a Barium Titanate Surface on the Properties of Composites Based on Cyanoethyl Polyvinyl Alcohol
S. A. Alekseev, V. G. Korsakov, M. M. Sychev, O. V. Likhacheva, A. G. Rodionov, and L. L. Ezhenkova 700

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Relative Retention Analysis in HPLC: The Correlation between Incremental Relationships
V. I. Deineka 704

A Study of the Efficiency of Monolithic Silica Gel Capillary Columns for Gas Chromatography
A. A. Korolev, V. E. Shiryaeva, T. P. Popova, and A. A. Kurganov 709

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Contribution from the Ion-Exchange Factor to the Potential of a Copper-Containing Electron-Ion Exchanger
T. A. Kravchenko, E. V. Zolotukhina, V. A. Krysanov, and L. V. Lyubarets 716

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Broadening of Electronic Absorption Bands and the Kinetics of Luminescence of Dapoxyl
V. I. Tomin, K. Hubisz, and A. V. Novozhilov 723

Photochemical Reactions of 9-Trimethylstannylanthracene in Various Solvents
V. L. Ivanov, V. A. Roznyatovskii, N. N. Zemlyanskii, I. V. Borisova, Yu. A. Ustynyuk, and A. L. Buchachenko 729

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Effect of the pH Value on the Thermal Stability of Alkaline Phosphatase
L. F. Atyaksheva, O. M. Poltorak, E. S. Chukhrai, and S. A. Fedosov 733

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

On the Relaxation Theory of Glass Transition in Liquids
D. S. Sanditov, S. Sh. Sangadiev, and D. N. Tsydenova 737

Low-Temperature Radiation-Assisted Polymerization and the Nature of Active Site in the Methyl Methacrylate–Silica System
S. I. Kuzina, I. P. Kim, D. P. Kiruchin, and A. I. Mikhailov 743

Effect of a Lanthanide Ion on the Micellation and Self-Organization of Lyotropic Liquid Crystal Systems
N. M. Selivanova, V. V. Osipova, and Yu. G. Galyametdinov 753

Effect of Ultrasound Treatment of C_{60} Solutions on the Crystalline Structure of Precipitated Fullerite
Yu. M. Shul'ga, S. A. Baskakov, V. M. Martynenko, V. I. Petinov, V. F. Razumov, and D. V. Shchur 758

SHORT COMMUNICATIONS

A Method for Calculating the Enthalpy of Hydrophobic Interaction
B. N. Solomonov, I. A. Sedov, and M. A. Varfolomeev 763

Standard Enthalpy of Formation of La_2CoO_4(cr)
S. N. Solov'ev, K. A. Minasyan, and A. A. Korunov 767

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 583–587

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.49:(546.74+547.7)

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ДИССОЦИАЦИИ N,N-*бис*-(КАРБОКСИМЕТИЛ)АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2006 г. А. И. Лыткин*, Н. В. Чернявская*, И. А. Румянцева*, Т. Д. Орлова*, В. М. Никольский**

**Ивановский государственный химико-технологический университет*

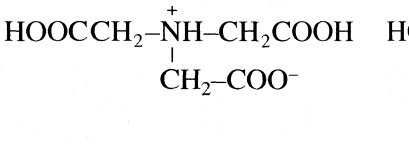
***Тверской государственный университет*

E-mail: ail@isuct.ru

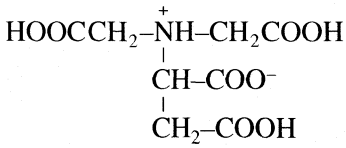
Поступила в редакцию 25.02.2005 г.

Калориметрическим методом определены тепловые эффекты диссоциации N,N-*бис*(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты при 298.15 K и различных значениях ионной силы. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики процессов диссоциации исследуемого комплексона при фиксированных и нулевом значениях ионной силы.

N,N-*бис*(карбоксиметил)аспарагиновая кислота (H_4L) принадлежит к классу аминополикарбоновых кислот и может быть рассмотрена как структурный аналог нитрилотриуксусной кислоты (I):



(I)



(H_4L)

Ступенчатые константы диссоциации N,N-*бис*(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты определялись методом pH-потенциометрического титрования при фиксированных значениях ионной силы 0.1, 0.5, 1.0 (KNO_3) [1]. Значения констант диссоциации комплексона приведены в табл. 1. На рис. 1 представлена диаграмма равновесий H_4L в водном растворе, рассчитанная по значениям констант при 298.15 K и $I = 0.1$. Данные по тепловым эффектам диссоциации исследуемого комплексона в литературе отсутствуют.

Цель данной работы – прямое калориметрическое определение теплот диссоциации H_4L в водном растворе при 298.15 K и исследование влияния ионной силы на термодинамические характеристики процессов кислотно-основного взаимодействия в водном растворе H_4L.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали препарат N,N-*бис*(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты, синтезированный в Тверском государственном университете [2]. Результаты элементарного анализа выделенного продукта и определения его молекулярной массы:

Найдено, %: C 38.61, H 4.39, N 5.56; M_r – 267;

Вычислено, %: C 38.55, H 4.45, N 5.62; M_r – 249

показывают, что продукт отвечает химической формуле $C_8H_{11}NO_8 \cdot H_2O$. Содержание основного вещества, определенное pH-потенциометрическим титрованием, составило 99.40%.

Таблица 1. Значения констант диссоциации (pK_i) *N,N-бис*(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты при 298.15 K [1] и различных значениях ионной силы

i	$I = 0$	$I = 0.1$	$I = 0.5$	$I = 1.0$
1	2.59 ± 0.05	2.38 ± 0.05	2.32 ± 0.05	2.26 ± 0.05
2	3.57 ± 0.04	3.16 ± 0.05	3.09 ± 0.05	3.02 ± 0.05
3	4.78 ± 0.05	4.15 ± 0.05	4.08 ± 0.05	4.01 ± 0.05
4	10.21 ± 0.05	9.37 ± 0.05	9.33 ± 0.05	9.28 ± 0.05

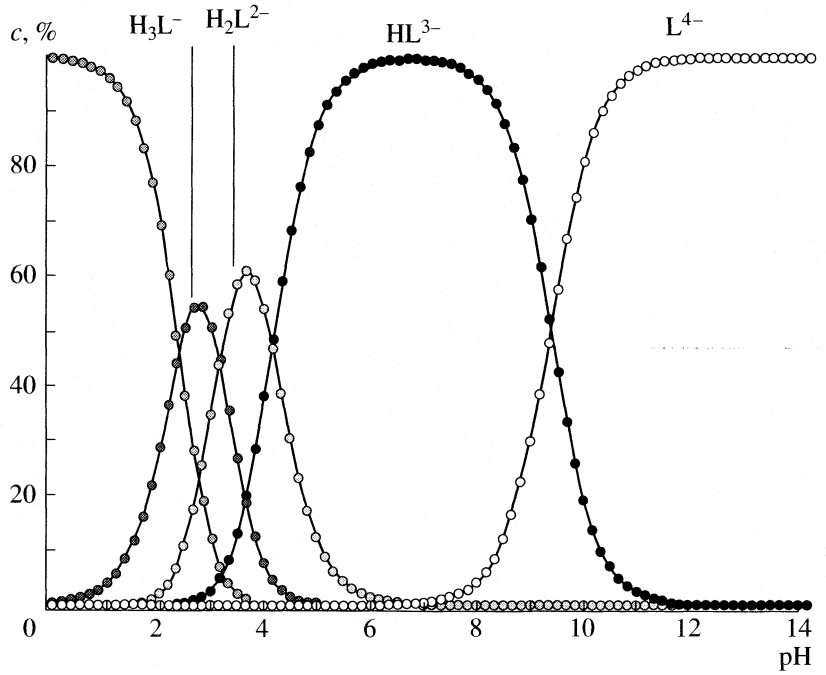


Рис. 1. Диаграмма равновесий в водном растворе H_4L при 298.15 K и $I = 0.1$ (KNO_3).

В качестве фонового электролита использовали нитрат калия марки "ч.д.а.". Бескарбонатный раствор KOH готовили по методике [3] из реактивов марки "х.ч.". Раствор азотной кислоты получали разбавлением концентрированной HNO_3 квалификации "х.ч.". Концентрацию KOH и HNO_3 устанавливали обычными титриметрическими методами.

Измерения проводили в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время. В качестве датчика температуры использовали термистор КМТ-14. Термостатирование калориметрической ячейки осуществляли в термостате, снабженном ПИД-регулятором с точностью 0.002 K. Калориметр калибровали по току [4]. Объем калориметрической жидкости составлял 46.64 мл.

Из диаграммы равновесий (рис. 1) видно, что H_4L в области pH > 8 диссоциирует только по четвертой ступени. Тепловой эффект диссоциации H_4L по четвертой ступени можно измерять отдельно в щелочной области. Тепловой эффект диссоциации по третьей ступени определяли в области pH от 5.5 до 4.1. Раздельное определение тепловых эффектов диссоциации H_4L по первой и второй ступеням невозможно вследствие близости констант K_1 и K_2. Поэтому экспериментально определяли суммарный тепловой эффект протонирования частиц H_3L^- и H_4L в интервале pH 1.5–3.5.

Измеряли теплоты взаимодействия 0.01 M раствора H_4L с растворами HNO_3 в различных областях pH и теплоты разведения HNO_3 в растворах фонового электролита KNO_3. Опыты проводили при 298.15 K и различных значениях ионной силы раствора. В качестве поддерживающего электролита использовали KNO_3. В ходе проведения эксперимента начальные и конечные значения pH контролировали прибором pH-340.

С целью проверки надежности полученных данных, тепловые эффекты диссоциации H_4L по четвертой ступени определяли по второй калориметрической методике. В этом случае калориметрическая жидкость – 0.01 M раствор H_4L с pH 8.7 и заданным значением ионной силы; в ампулу помещали навеску раствора KOH с концентрацией 0.80128 моль/кг. После смешения растворов значение pH изменялось до 10.3. При тех же условиях измеряли энтальпии разведения гидроксида калия в растворах фонового электролита (KNO_3). Экспериментальные данные приведены в табл. 2–4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные обрабатывали по программе RRSU [5] с учетом следующих процессов:

$$L^{4-} + H^+ = HL^{3-}, \quad (1)$$

$$L^{4-} + 2H^+ = H_2L^{2-}, \quad (2)$$

$$L^{4-} + 3H^+ = H_3L^-, \quad (3)$$

$$L^{4-} + 4H^+ = H_4L, \quad (4)$$

$$OH^- + H^+ = H_2O. \quad (5)$$

Таблица 2. Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия 0.01 М раствора H_4L с раствором HNO_3 (0.58912 моль/кг) при pH 10.7–8.5 (процесс (1))

I	m, г	$-\Delta_{mix}H_1$	$-\Delta_{dil}H_1$	$-\Delta_rH_1$
0.2	0.57790	21.494	–0.806 ± 0.012	21.510
	0.57810	21.637		21.658
	0.57810	21.352		21.362
0.5	0.57770	22.928	–0.481 ± 0.004	22.448
	0.57795	22.913		22.433
	0.57805	22.924		22.444
1.0	0.57665	23.366	0.751 ± 0.019	25.205
	0.57754	23.426		25.268
	0.57825	23.488		25.332

Обозначения: m – навеска HNO_3, остальные – см. текст.

Таблица 3. Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия 0.01 М раствора H_4L с раствором KOH (0.80128 моль/кг) pH 8.5–10.7

I	m', г	$-\Delta_{mix}H_2$	$-\Delta_{dil}H_2$	$-\Delta_rH_2$
0.2	0.42425	35.137	1.459 ± 0.016	21.567
	0.42555	35.250		21.430
	0.42570	35.378		21.284
0.5	0.42495	35.283	1.806 ± 0.001	21.802
	0.42510	34.545		22.523
	0.42525	34.715		22.394
1.0	0.42425	31.763	0.716 ± 0.015	24.509
	0.42445	31.459		24.822
	0.42450	31.441		24.841

Обозначения: m' – навеска KOH, остальные – см. текст.

Для расчета использовали константы протонирования H_4L [1], общие концентрации лиганда и ионов водорода. Расчет показал, что полнота протекания реакции (1) составляет ~95%. Тепловой эффект реакции (1) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta H(HL^{3-}) = (\Delta_{mix}H_1 - \Delta_{dil}H_1 - \alpha_{OH}\Delta H_w)/\alpha_1, \quad (6)$$

где $\Delta_{mix}H_1$ – теплота смешения раствора H_4L (pH 10.5) с раствором HNO_3; $\Delta_{dil}H_1$ – энтальпия разведения HNO_3 в фоновом электролите; $\alpha_{OH}\Delta H_w$ – поправка на энтальпию процесса (5); α_1 – полнота протекания реакции (1). Полученные тепловые эффекты приведены в табл. 2.

По второй методике при взаимодействии раствора H_4L с KOH протекала реакция:

$$HL^{3-} + OH^- = L^{4-} + H_2O. \quad (7)$$

Величина поправки на теплоту образования воды из ионов в условиях проведения калориметрического опыта значительно ниже погрешности измерения. Тепловой эффект нейтрализации частицы HL^{3-} рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{нейтр}H = (\Delta_{mix}H_2 - \Delta_{dil}H_2)/\alpha_2, \quad (8)$$

где $\Delta_{mix}H_2$ – теплота смешения раствора H_4L (pH 8.5) с раствором KOH; $\Delta_{dil}H_2$ – энтальпия разведения KOH в фоновом электролите; α_2 – полнота протекания реакции (7). Тепловой эффект диссоциации частицы HL^{3-} рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_rH_2 = \Delta H_w - \Delta_{нейтр}H, \quad (9)$$

где ΔH_w – теплота диссоциации воды в растворе KNO_3 [6]. Полученные тепловые эффекты приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 2 и 3, значения тепловых эффектов, полученные по двум независимым методикам, хорошо согласуются между собой, что

Таблица 4. Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия 0.01 М растворов H_4L с раствором HNO_3 (0.58912 моль/кг) pH 4 –5 (процесс (10)) и раствором HNO_3 (8.9201 моль/кг) в области pH 3.7–1.5 (процесс (13))

I	m, г	$-\Delta_{mix}H_3$	$-\Delta_{dil}H_3$	m, г	$-\Delta_{mix}H_4$	$-\Delta_{dil}H_4$
		(10)			(13)	
0.12	0.39570	0.678	1.170 ± 0.020	0.24485	10.402	10.844 ± 0.042
	0.39595	0.677		0.24525	10.485	
	0.39610	0.676		0.24625	10.500	
0.42	0.39565	1.400	0.992 ± 0.004	0.24495	11.977	12.257 ± 0.083
	0.39590	1.401		0.24565	11.912	
	0.39610	1.401		0.24650	11.940	
0.92	0.39590	0.832	1.563 ± 0.097	0.24455	12.364	12.952 ± 0.064
	0.39615	0.853		0.24495	12.401	
	0.39660	0.874		0.24655	12.373	

Таблица 5. Термодинамические характеристики процессов (1), (10) и (13) кислотно-основного взаимодействия в растворе N,N-*бис*(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты при 298.15 K

I	$-\Delta G \pm 0.6$, кДж/моль	$\Delta_{прот}H$, кДж/моль	$\Delta S \pm 2$, Дж/(моль K)
		(1)	
0.2	53.3	–21.47 ± 0.23	106
0.5	53.2	–22.34 ± 0.22	94
1.0	52.9	–25.00 ± 0.43	92
		(10)	
0.12	23.7	0.59 ± 0.08	82
0.42	23.3	–1.27 ± 0.01	74
0.92	22.9	–5.13 ± 0.08	60
		(13)	
0.12	31.6	0.81 ± 0.13	109
0.42	30.9	1.09 ± 0.07	107
0.92	30.1	2.71 ± 0.09	110

свидетельствует о надежности полученных величин. Полнота протекания реакции:

$$HL^{3-} + H^+ = H_2L^{2-} \qquad (10)$$

составила ~50%. Вклад остальных процессов в экспериментальные тепловые эффекты незначителен. Тепловой эффект протонирования частицы HL^{3-} рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{прот}H(HL^{3-}) = (\Delta_{mix}H_3 - \Delta_{dil}H_3)/\alpha_3, \qquad (11)$$

где $\Delta_{mix}H_3$ – теплота смешения раствора H_4L (pH 5.5) с раствором HNO_3; $\Delta_{dil}H_3$ – энтальпия разведения HNO_3 в фоновом электролите KNO_3; α_3 – полнота протекания реакции (10).

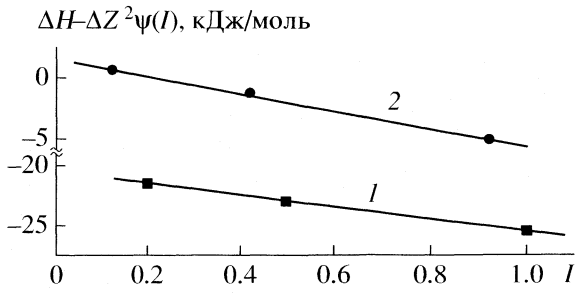


Рис. 2. Графическое определение стандартных энтальпий для H_4L при 298.15 K; *1* – для процесса (1), *2* – для процесса (10).

Тепловые эффекты диссоциации H_4L по первой и второй ступеням определяли суммарно. В интервале pH 3.5–1.5 происходят одновременно следующие процессы:

$$HL^{3-} + H^+ = H_2L^{2-}, \qquad (12)$$

$$H_2L^{2-} + 2H^+ = H_4L. \qquad (13)$$

Тепловой эффект процесса (13) рассчитывали по программе "HEAT" [7]. Для расчета использовали значения констант протонирования [1], общие концентрации лиганда и ионов водорода и экспериментальные тепловые эффекты. Так как $(\Delta_{mix}H_4 - \Delta_{dil}H_4)$ – малая разность двух больших и близких величин, то точность определения теплового эффекта процесса (13) невелика (табл. 4).

Полученные тепловые эффекты диссоциации БКАК приведены в табл. 5. Погрешности тепловых эффектов реакций рассчитывали как среднеквадратичные погрешности результатов трех-четырех параллельных опытов.

Тепловые эффекты диссоциации H_4L при нулевой ионной силе определяли экстраполяцией теплот диссоциации по уравнению с одним индивидуальным параметром [8]:

$$\Delta H - \Delta z^2\psi(I) = \Delta H^0 + B'I, \qquad (14)$$

где ΔH и ΔH^0 – энтальпии реакции при конечной и нулевой ионных силах, $\psi(I)$ – функция ионной силы, B' – эмпирический коэффициент. На рис. 2 приведена иллюстрация обработки данных по уравнению (14). Изменение энтальпии при нулевой ионной силе и другие термодинамические характеристики приведены в табл. 6. Как видно из табл. 6, теплота диссоциации H_4L по последней ступени близка к тепловым эффектам диссоциации нитрилотриуксусной (I) и иминодиянтарной (II) кислот, которые имеют бетаиновую структуру, что подтверждает бетаиновое строение и H_4L. Отрыв бетаинового протона от азота мало зависит от концентрации фонового электролита. Аналогичное влияние ионной силы наблюдается и для I и II [9, 10]. Изменение энтальпии в процессе диссоциации H_4L по третьей ступени более положительно, чем при отрыве протона от H_2L^- для I. Очевидно, влияет введение фрагмента аспарагиновой кислоты в структуру I.

Изменение энтропии при последовательном присоединении протона значительно увеличивается, но мало изменяется с ростом ионной силы раствора. Вероятно, такая зависимость ΔS связа-

Таблица 6. Стандартные термодинамические характеристики ступенчатой ионизации комплексонов в водном растворе при 298.15 K (II – иминодиянтарная кислота)

Комплексон	Процесс	pK°	$\Delta G° \pm 0.6$, кДж/моль	$\Delta_{дисс}H°$, кДж/моль	$-\Delta S°$, Дж/(моль K)
H_4L	$H_2L^{2-} = H^+ + HL^{3-}$	4.78 ± 0.05	27.3	-0.73 ± 0.13	94 ± 2
	$HL^{3-} = H^+ + L^{4-}$	10.21 ± 0.05	58.2	20.38 ± 0.42	127 ± 2
I	$H_2L^- = H^+ + HL^{2-}$	2.93 ± 0.06	16.71	-1.35 ± 0.04	60.6 ± 1.1
	$HL^{2-} = H^+ + L^{3-}$	10.29 ± 0.06	58.73	19.53 ± 0.55	131.5 ± 2.2
II	$H_2L^{2-} = H^+ + HL^{3-}$	5.10 ± 0.04	29.12	1.96 ± 0.30	91.1 ± 1.4
	$HL^{3-} = H^+ + L^{4-}$	11.32 ± 0.06	64.76	25.92 ± 0.35	129.8 ± 1.9

на с гидратационными процессами, протекающими в растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Князева Н.Е.* Дис. ... канд. хим. наук. Тверь: Тверской гос. ун-т, 2002. 112 с.
2. *Никольский В.М., Горелов И.П.* Способ получения N,N-*бис*(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты: А. с. 482438 СССР, Б.И. 1975, № 32.
3. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. 2-е изд. М.: Наука, 1964. 235 с.
4. *Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Ривера Ф.А., Никольский В.М.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 12. С. 2062.
5. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М: Высшая школа, 1993. С. 81.
6. *Васильев В.П., Лобанов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. № 6. С. 740.
7. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
8. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. С. 200, 313.
9. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Грошева С.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 5. С. 1187.
10. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Черников В.В.* // Межвузовский тематический сборник науч. тр. Калинин, 1988. С. 80.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 588–593

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123(1:2)

МОДЕЛИ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ОДНО- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С ГЕТЕРОФАЗНЫМИ РАВНОВЕСИЯМИ В КРИТИЧЕСКОЙ И ЗАКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТЯХ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОСТИ И ПАРА

© 2006 г. К. А. Халдояниди

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск

E-mail: khald@che.nsk.su

Поступила в редакцию 21.04.2005 г.

Приведены формальные модельные диаграммы состояния одно- и двухкомпонентных систем с гетерофазными равновесиями в области критических паро-жидкостных состояний с учетом существования флюидной фазы.

В последние годы критические явления продолжают привлекать все большее внимание исследователей как в теоретическом аспекте, так и с точки зрения практического использования специфических свойств веществ в критическом и закритическом состояниях, о чем довольно подробно изложено в обзорных работах [1, 2]. Основные трудности при изучении реальных систем при высоких давлениях связаны со сложностью интерпретации фазовых состояний с участием пара и жидкости в области критического состояния и их отображения в виде фазовых диаграмм [3–13]. Отметим, что при представлении экспериментальных диаграмм исследователи иногда проводят линии условно-нонвариантных равновесий, разделяющих часто дублируемые двухфазные поля сосуществования двух "газообразных" фаз [10], демонстрируя тем самым несовершенство существующих воззрений при отображении гетерофазных состояний вблизи критической области. Действительно, переход из одной двухфазной области в другую, в частности, из поля сосуществования пар–пар, в поле равновесия жидкость–пар должен проходить через условно-нонвариантное трехфазное равновесие жидкость–пар–пар, равно как и переход равновесия жидкость–пар в двухфазное поле расслоения жидкости не может миновать в изобарических и изотермических сечениях линии трехфазного равновесия жидкость–жидкость–пар.

Очевидно, наиболее ценную и полную информацию о критических явлениях в бинарных системах можно получить при исследовании особенностей строения $\overline{V}$–T–p-, $\overline{V}$–p–x-, $\overline{V}$–T–x-диаграмм состояния и различных сечений, содержащих информацию об объемных и концентрационных изменениях фаз в окрестности критической кривой испарения с учетом возможных трансформаций фазовых равновесий в системах. Однако в любом случае, прежде всего, необходимы согласованные представления о критических явлениях в однокомпонентной системе, в противном случае прогнозируемые фазовые состояния многокомпонентных систем в критической области могут оказаться спекулятивными. Так, например, многочисленные попытки унифицировать представления о фазовом состоянии водно-органических и водно-солевых систем в закритической области оказались безуспешными [10, 13].

По данным опубликованных в литературе многочисленных исследований критическое состояние характеризуется рядом известных особенностей, которые могут быть связаны либо с неравновесным состоянием системы, обусловленным наличием разных по плотности конгломератов в различных точках исследуемого объема вещества[1], либо существованием равновесного состояния нескольких фаз, различающихся трудно дифференцируемой степенью агрегации и дисперсности.

Известно, что переход в критическое состояние характеризуется целым рядом особенностей и, прежде всего, аномальным рассеянием света и "удивительной тепловой аномалией": на кривой зависимости конфигурационной теплоемкости от температуры ($C_к - T/T_c$) отмечается пик, при котором $C_к \longrightarrow \infty$ [4]. В закритической (надкритической) области наблюдается ряд особенностей.

[1]Внутренне неравновесное состояние, для которого изначально была выдвинута масштабная гипотеза, а позднее и масштабная корреляционная флуктуационная теория фазовых переходов и критических явлений (см. ссылки в [1]).

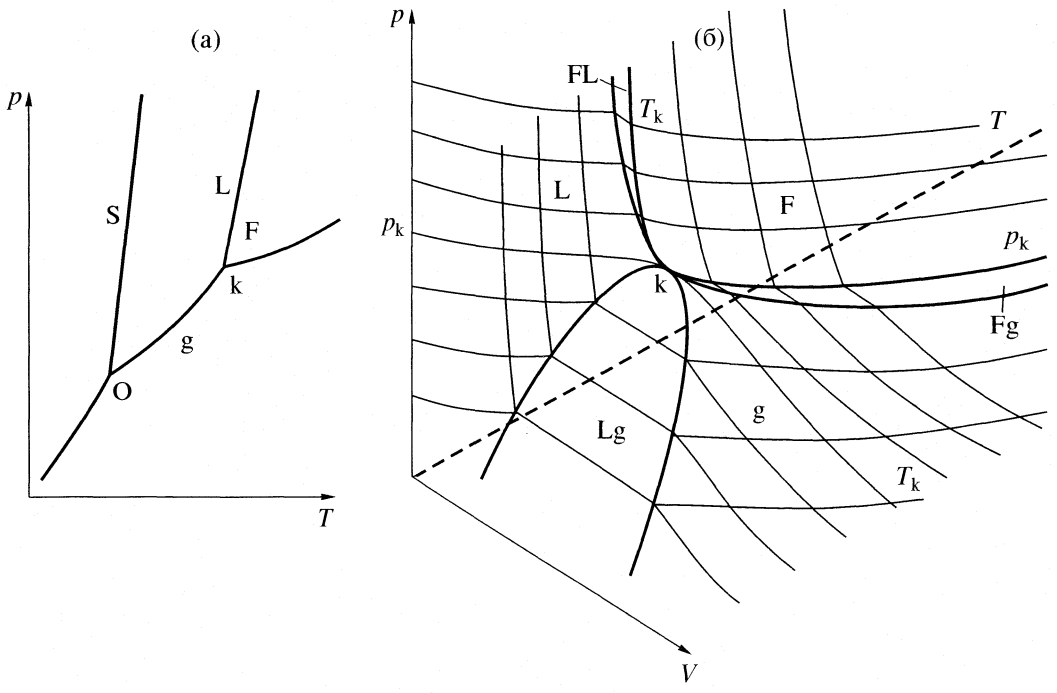


Рис. 1. *p–T*-Проекция (а) и пространственная $p–\bar{V}–T$-диаграмма (б) с $p–\bar{V}$-, $T–\bar{V}$-зависимостями жидкость–пар в окрестности критической точки однокомпонентной системы: жирными линиями показаны сопряженные линии жидкости (L), флюида (F) и пара (g) линейчатых поверхностей Lg, FL и Fg.

Экстремумы на кривых сжимаемости являются характерными для фазовых переходов первого рода, где на кривых зависимости *S–T* и *V–p* наблюдается скачок энтропии и объема, а следовательно, и соответствующее поведение производных в точках разрыва.

Специфичность перехода во флюидное состояние характеризуется непрерывностью процесса без определенной границы начала и конца фазового перехода. Состояние вещества в закритической области при изменении давления и температуры характеризуется как плавный "размазанный" переход "жидкоподобного" флюида в "газообразный" флюид, хотя и вполне очевидно, что при высоких температурах и низких давлениях речь может идти лишь о газообразном состоянии вещества.

Формальный подход, при котором под флюидом понимается определенное фазовое состояние вещества (отличное от жидкости и пара), связан с необходимостью установления собственной поверхности его существования в пространстве $p, \bar{V}, T$-переменных. Проанализируем $p–\bar{V}–T$-диаграмму однокомпонентной системы в области критического парожидкостного состояния. Известный анализ ограничивается характеристикой экспериментально осуществимой изотермы, проведенной через критическую точку, при этом поле в *p–T*-проекции (поверхность в объемной диаграмме) выше критической изотермы определяет область существования флюидного состояния вещества. Проведем через критическую точку экспериментально трудно осуществимую кривую изобары, которую, однако, легко можно построить по совокупности изотерм в докритической и закритической области. Со всей очевидностью следует, что часть кривой (ветвь изобары) оказывается в области существования флюида, в то время как поле флюида в проекции должно находиться, вместе с тем, вне кривой изобары. На рис. 1 для наглядности изобары и изотермы проведены также выше и ниже критической точки. Итак, часть кривой изотермы попадает при понижении давления из флюидной области в поле парообразного состояния, а часть критической кривой изобары из поля флюида попадает при понижении температуры в поле жидкого состояния системы, причем, очевидно, такие переходы могут происходить только через соответствующие гетерофазные поля: флюид–пар (Fg) и флюид–жидкость (FL). Выше и ниже критической точки критические кривые изотермы и изобары обращены выпуклостью к оси объема, при этом на кривых изобарах и изотермах должны наблюдаться особенности в связи с наличием точек перегиба.

Таким образом, флюидное состояние характеризуется существованием в объемной $p–\bar{V}–T$-диаграмме граничной поверхности, которая должна быть отделена от поверхностей жидкости и пара

соответствующими линейчатыми поверхностями. Критическую точку в этом случае можно охарактеризовать как нонвариантное равновесие трех фаз: жидкость (L)–флюид (F)–пар (g), т.е. указанное нонвариантное состояние при наличии способов идентификации границ раздела фаз может быть представлено, как и любое трехфазное равновесие в объемной p–$\bar{V}$–T-диаграмме однокомпонентной системы, либо отрезком прямой линии равновесия с тремя упомянутыми фазами с различными значениями приведенных объемов, либо как полностью вырожденное состояние с тремя тождественными по объему фазами F ≡ L ≡ g (линейчатые поверхности, исходящие из этой точки, могут оставаться невырожденными). Последнее обстоятельство весьма существенно, поскольку дает возможность представления фазовых переходов в изобарических процессах в закритической области, при которых жидкое состояние с повышением температуры переходит последовательно во флюидное, а затем и в парообразное состояние через соответствующие поля сосуществования двух фаз (L ⟶ LF ⟶ F ⟶ Fg ⟶ g); в изотермических процессах, сопровождающихся сжатием ненасыщенного пара при сверхкритических температурах, происходит последовательный переход из области ненасыщенного пара через флюидное состояние в область жидкости: g ⟶ Fg ⟶ F ⟶ FL ⟶ L.

Отсутствие экспериментальных данных для подобного рода фазовых переходов может быть обусловлено множеством факторов: в первую очередь, особенностью критических состояний, связанных с экспериментальными сложностями для достижения равновесия, а также проблематичностью идентификации столь неординарного фазового состояния вещества. В феноменологическом плане флюидная фаза характеризуется, вероятно, промежуточным состоянием, при котором кооперативные межчастичные взаимодействия в жидкости сопоставимы по энергии с поступательным движением частиц пара.

Для объяснения нонвариантности критического состояния используют различные представления, связанные с оценкой порядка критических явлений [14], в то время как в соответствии с принципом вывода правила фаз вычитаемым является член, учитывающий дополнительные уравнения связи между переменными параметрами состояния, каковыми являются давление, температура и состав. Отметим теоретическую работу [15], в которой приведена p–T-диаграмма Леннард-Джонса с указанием фигурирующих в качестве доменов полей жидкости, флюида и пара.

Небезынтересно в связи с этим заметить, что для отображения условий сосуществования двух "газообразных" фаз и жидкости в закритической области Ван-дер-Ваальс ввел понятие "двойная гомогенная точка", которое впоследствии исследователи широко использовали при описании результатов эксперимента, например, при изучении систем: H_2O–H_2, C_2H_4–Ar, NH_3–CH_4, NH_3–N_2 [3, 5, 6, 10].

Если трехфазное равновесие твердое–жидкость–пар в p–T-проекции бинарной системы частично прерывается критической кривой испарения, то изотермические сечения в интервале разрыва характеризуются "плавным" переходом без линий раздела из поля твердое–пар в поле твердое–жидкость. Анализ подобного рода систем, впервые проведенный в [12], а впоследствии и при исследовании многих водно-солевых систем [2, 13], заключается в обозначении трехфазной кривой в закритической области пунктирной линией, с вытекающими отсюда неопределенностями и в сечениях.

Еще большие недоумения вызывают многочисленные модели так называемых типов флюидных p–T-диаграмм бинарных систем с множественными разрывами моновариантных кривых. Из подобных диаграмм невозможно получить изобарические либо изотермические сечения, а следовательно, и оценить их достоверность [1, 2].

Однако с учетом существования в p–T-диаграмме однокомпонентной системы поля флюидной фазы все вопросы, связанные с последовательностью фазовых переходов в сечениях через обсуждаемую закритическую область, снимаются. На рис. 2 представлена модель диаграммы состояния системы труднолетучий компонент B (соль) – легколетучий компонент A (растворитель). При отсутствии расслоения жидкости в закритической области в системе реализуются две изофазные квадрупольные точки[2] аналогично аномалиям в однокомпонентных системах, в которых образуются изофазные тройные точки [16–18].

Прохождение трехфазной кривой BFL через p-экстремум приводит к сохранению в p–T-проекции непрерывного двухфазного поля сосуществования жидкости и флюидной фазы и к формированию двух нонвариантных равновесий, в которых фазы, одинаковые по наименованию, различаются составом. Приведенные изотермические и изобарические сечения иллюстрируют непротиворечивую картину последовательного перехода системы из области ненасыщенного пара в субсолидусное состояние и наоборот. Однако реализация подобной картины фазовой диаграммы

[2] По Равичу [13] они рассматриваются как "критические" точки, где в равновесии находится твердая фаза и флюид, что вряд ли можно признать правильным.

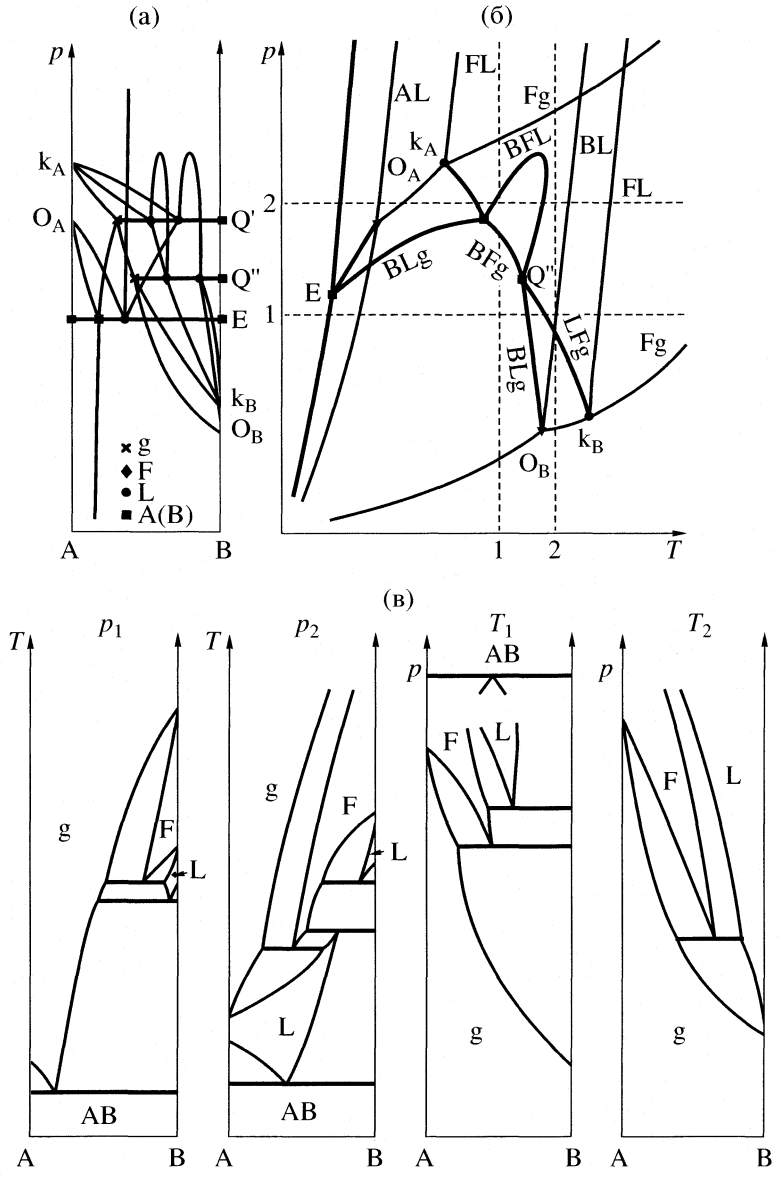


Рис. 2. Диаграмма состояния бинарной системы с трансформацией трехфазного равновесия твердое–жидкость–пар в закритической области: *p–x*- (а), *p–T*-проекции (б); изотермические и изобарические сечения, модель с учетом возможности сосуществования трех фаз: жидкости, флюида и пара (в).

при исследовании реальных систем связана с необходимостью совершенствования экспериментальных методик по установлению в системах равновесия, вследствие чрезвычайной сложности осуществления процессов перемешивания и тем более ультрацентрифугирования в условиях использования повышенных давлений и температур, а также изыскания новых либо существенной модернизации известных способов идентификации столь необычных, неординарных фазовых переходов.

Не менее интересной оказывается модель диаграммы состояния в известном варианте, когда расслоение жидкости (иногда употребляют термин "расслоение флюида") происходит в объеме сосуществования жидкости и пара. Вариант соответствующей объемной *p–T–x*-диаграммы, впервые подробно рассмотренный в монографии Фогеля [12], предполагает возникновение трехфазного равновесия жидкость–жидкость–пар в парожидкостном объеме, при этом область расслоения жидкости обогащена труднолетучим компонентом, что определяет и своеобразие частных диаграмм состояния в различных межинвариантных интервалах.

На рис. 3 приведена модель *p–T*-диаграммы, соответствующая описанному выше случаю расслоения жидкости, сосуществующей с флюидной

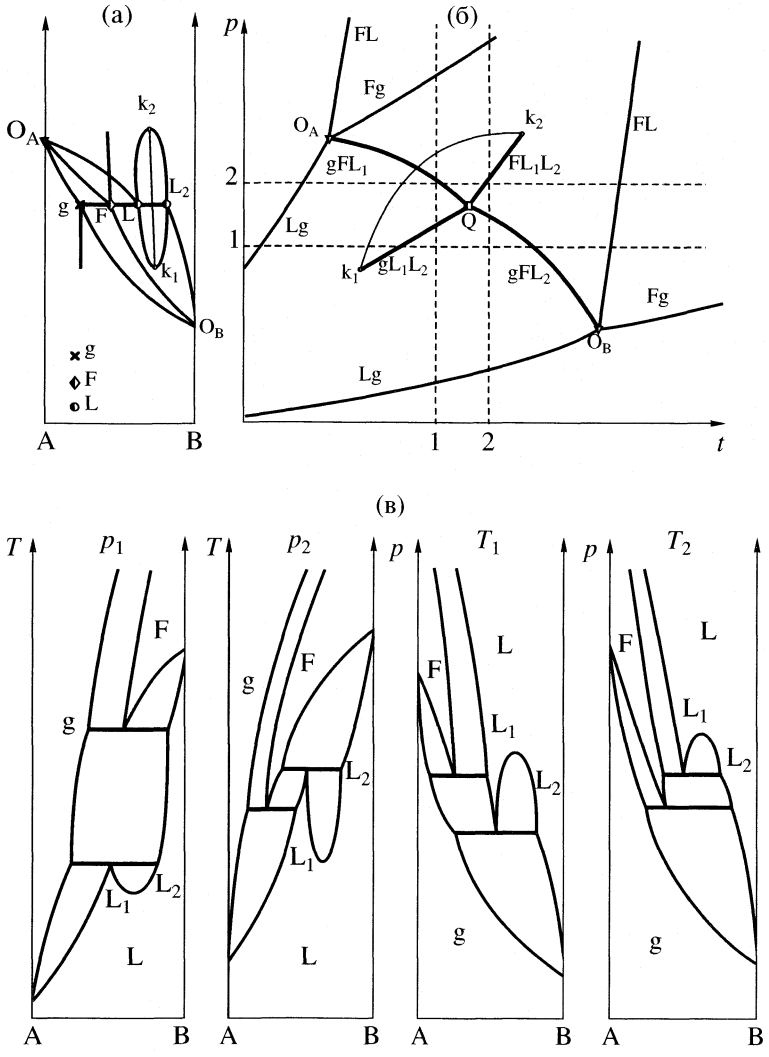


Рис. 3. Диаграмма состояния бинарной системы с расслоением жидкости в области сосуществования жидкости и пара: *p–x*- (а), *p–T*-проекции (б); изотермические и изобарические сечения, модель с учетом возможности сосуществования трех фаз: жидкости, флюида и пара (в).

и парообразной фазой. Трехфазные кривые, исходящие в *p–T*-проекции из тройных точек, соответствующих критическим точкам испарения компонентов, формируют при пересечении (линейчатые поверхности в *p–T–x*-диаграмме) нонвариантное равновесие двух жидких фаз, флюида и пара. Критическая кривая расслоения жидкости k_1k_2 соединяет критические точки на линейчатых поверхностях gL_1L_2 и FL_1L_2. Аналогичен подход к моделированию диаграмм состояния и в случае расслоения флюидной фазы.

Более глубокие трансформации возможны при аномалиях кривизны двух- и трехфазных моновариантных кривых равновесия с участием парообразной, флюидной и жидкой фаз (подобно критической кривой испарения с двойной гомогенной точкой по Ван-дер-Ваальсу).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Валяшко В.М., Урусова М.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 996.
2. *Валяшко В.М., Урусова М.А.* // Там же. 2001. Т. 75. № 7. С. 1269.
3. *Кричевский И.Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях / Изд. 2-е. М.–Л.: Госхимиздат, 1952. 168 с.
4. *Фишер М.* Природа критического состояния / Пер. с англ. М.: Мир, 1968. 221 с.
5. *Scott R.L.* // Chemical Thermodynamics V. 2. L.: Burlington House, 1978, P. 238.
6. *Березин Г.И., Прибылов А.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1742.
7. *A. van Pelt, Th. W. de Loos* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 2 P. 1271.
8. *Van Konynenburg P.H., Scott R.L.* // Phil. Trans. Royal Soc. 1980. V. 298A. № 1442. P. 495.

9. *Wang J.L., Sadus R.J.* // Fluid Phase Equilibr. 2003. V. 214. № 1. P. 67.
10. *Schneider G.M.* // Chemical Thermodynamics V. 2. L.: Burlington House. 1978. P. 105–146.
11. *Циклис Д.С.* Расслоение газовых смесей. Фазовые равновесия в двойных системах при сверхкритических параметрах. М.: Химия, 1969. 160 с.
12. *Vogel R.* Die Heterogenen Gleichgewichte. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft, 1959. 728 s.
13. *Равич М.И.* Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М.: Наука, 1974. 151 с.
14. *Peters C.J. et al.* // Fluide Phase Equilibr. 1995. V. 110. P. 157.
15. *Саркисов Г.Н.* // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172. № 6. С. 647.
16. *Халдояниди К.А.* // Докл. РАН. 1995. Т. 343. № 2. С. 197.
17. *Халдояниди К.А.* // Журн. структур. химии. 2003. Т. 44. № 1. С. 139.
18. *Халдояниди К.А.* Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями / Под ред. Ф.А. Кузнецова. Новосибирск: Институт неорганической химии СО РАН, 2004. 382 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 594–597

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОТА, АРГОНА, КИСЛОРОДА И ИХ СМЕСЕЙ В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ–ГАЗ

© 2006 г. Г. Ш. Болтачев, В. Г. Байдаков

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт теплофизики, Екатеринбург
E-mail: grey@itp.uran.ru

Поступила в редакцию 22.04.2005 г.

Предложена процедура построения уравнения состояния для метастабильных и лабильных областей при переходе жидкость–газ. Достигнуто согласованное описание p, ρ, T и калорических свойств. Локализованы положения спинодалей как чистых флюидов, так и их смесей.

Изучению термодинамических свойств азота, аргона и кислорода посвящено множество исследований. Обилие экспериментального материала способствовало построению целого ряда единых уравнений состояния, описывающих одновременно области газовой и жидкой фаз. Наиболее точные единые уравнения состояния, предложенные в работах [1–4], признаны эталонными [5]. Данные уравнения записаны в виде разложения энергии Гельмгольца по температуре и плотности и учитывают экспериментальные данные как о величинах p, ρ, T, так и о калорических свойствах флюидов. Помимо параметров однофазных состояний уравнения позволяют рассчитывать параметры фазового равновесия жидкость – пар, локализовать положение критической точки, определять второй и третий вириальные коэффициенты и т.д. В то же время в лабильной области изотермы единых уравнений состояния имеют осцилляции, которые достигают по давлению величин ~10^{20} МПа [6]. Так, для аргона понижение температуры от критической (T_c = 150.687 K) до 145 K приводит к появлению на изотермах лабильной области участков с положительной производной $(\partial p/\partial\rho)_T$. Физически корректным здесь было бы монотонное снижение давления с ростом плотности. Необходимость выполнения этого условия связана, по крайней мере, с двумя факторами. Во-первых, единые уравнения состояния чистых флюидов служат основой для единых уравнений многокомпонентных систем [1, 7], построение которых предполагает использование расширенного закона соответственных состояний

$$\frac{a(T,\rho,\mathbf{x})}{RT} = \alpha(T,\rho,\mathbf{x}) = \sum_{i=1} x_i[\alpha_i^0(T,\rho) + \alpha_i^r(\tau,\delta) + RT\ln x_i] + \alpha^E(\tau,\delta,\mathbf{x}). \quad (1)$$

Здесь α – энергия Гельмгольца на моль вещества, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, ρ – плотность, $\mathbf{x}$ – совокупность концентраций отдельных компонентов, α_i^r – конфигурационная часть энергии Гельмгольца, $\tau = T_r(\mathbf{x})/T$, $\delta = \rho/\rho_r(\mathbf{x})$, α^E – поправка на неаддитивность, α^0 – идеально-газовый вклад в энергию Гельмгольца. Параметры приведения $T_r(\mathbf{x})$, $\rho_r(\mathbf{x})$, как правило, квадратичные функции концентрации. В подходе (1) не исключена ситуация, когда смесь находится в стабильном состоянии при значениях τ и δ, которые соответствуют метастабильной или даже лабильной области для одного или нескольких ее компонентов. Так, например, фазовое равновесие раствора кислород – аргон при температуре 85 K и концентрации аргона в жидкой фазе $x_{\mathrm{Ar,\,liq}} \simeq 90\%$, согласно уравнению состояния работы [7], достигается при плотности жидкой фазы, отвечающей метастабильному состоянию чистого кислорода при давлении ≃–13 МПа. Второй фактор связан с развитием континуальных подходов для описания свойств межфазной границы жидкость–газ [8, 9]. Как известно, например, из молекулярно-динамических экспериментов [9], при переходе от жидкости к газу плотность вещества описывается гладкой функцией пространственной координаты, и для характеристики состояния флюида в межфазном слое необходимо уравнение, корректно описывающее метастабильные и лабильную области.

"Гладкость" изотерм в области фазового перехода в настоящей работе достигается аппроксимацией энергии Гельмгольца α выражением

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{\alpha_1}{\omega} + \frac{\alpha_2}{t}\ln\omega + \frac{\alpha_3}{t}\omega + \frac{\alpha_4}{t}\frac{\omega^2}{2} + \frac{\alpha_5}{t}\frac{\omega^3}{3} + \frac{\alpha_6}{t}\frac{\omega^4}{4} + \frac{\alpha_7}{t}\frac{\omega^5}{5}, \quad (2)$$

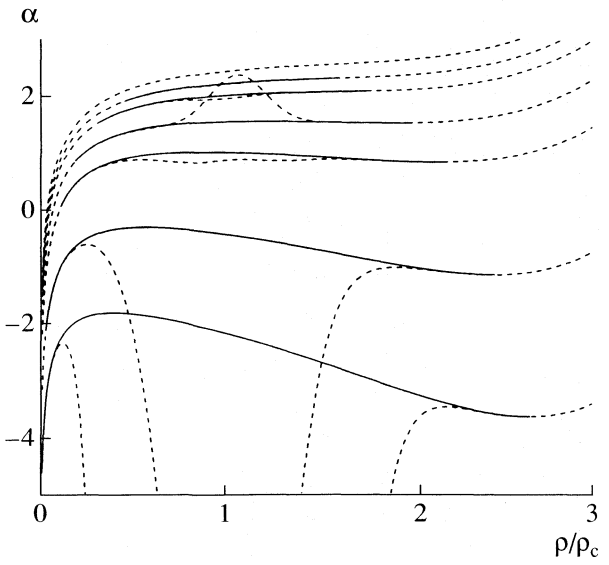


Рис. 1. Приведенная энергия Гельмгольца аргона $\alpha = a/RT$ вдоль изотерм (сверху вниз): $T = T_c$, 145, 140, 130, 120, 100 K и T_{tr} = 83.8058 K. Штриховые линии – по единому уравнению работы [2], сплошные – аппроксимационный полином (2).

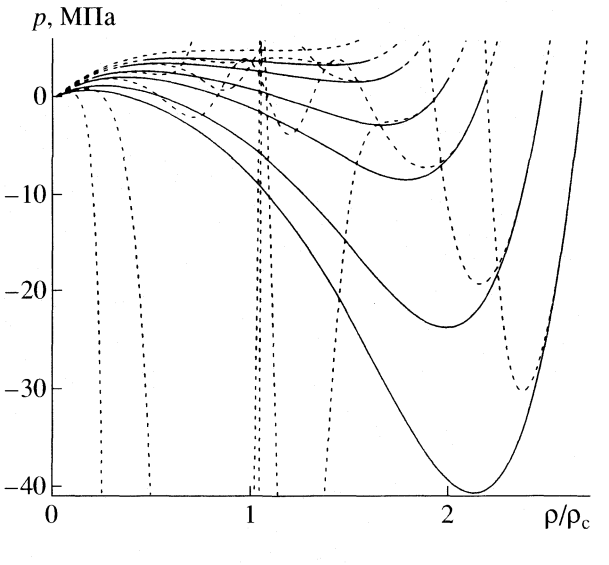


Рис. 2. Изотермы давления аргона. Обозначения см. рис. 1.

где $\omega = \rho/\rho_c$, $t = T/T_c$. Для давления это приводит к полиному шестой степени по плотности

$$p/\rho_c RT_c = t\omega^2\alpha_\omega = a_1 t + a_2\omega + a_3\omega^2 + a_4\omega^3 + a_5\omega^4 + a_6\omega^5 + a_7\omega^6. \quad (3)$$

Коэффициенты a_i в уравнениях (2), (3) являются функциями температуры. При заданной температуре значения a_1–a_7 определяются системой семи уравнений:

$$p(\rho') = p_s, \quad p(\rho'') = p_s,$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T\Bigg|_{\rho=\rho'} = p'_\rho, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T\Bigg|_{\rho=\rho''} = p''_\rho, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_T\Bigg|_{\rho=\rho'} = p'_{\rho\rho}, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_T\Bigg|_{\rho=\rho''} = p''_{\rho\rho},$$

$$\int_{\rho''}^{\rho'} \frac{p}{\rho^2} d\rho = p_s\left(\frac{1}{\rho''} - \frac{1}{\rho'}\right), \quad (5)$$

где уравнение (5) представляет правило равных площадей Максвелла. Ортобарические плотности ρ', ρ'', давление насыщения p_s, первые p_ρ и вторые производные $p_{\rho\rho}$ в жидкости (один штрих) и в газе (два штриха) определяются эталонными уравнениями состояния [1–5]. Оставшийся коэффициент a_0 находится по энергии Гельмгольца на линии насыщения, т.е. любым из условий

$$\alpha(\rho') = \alpha', \quad \alpha(\rho'') = \alpha''. \quad (6)$$

При удовлетворении правилу Максвелла (5) условия (6) выполняются одновременно. Альтернативно коэффициенты $a_0, a_1, \ldots, a_7$ могут быть определены без использования правила (5) из системы восьми уравнений (4), (6). В этом случае условия (6) становятся независимыми, а давление (3) автоматически удовлетворяет правилу Максвелла (5). Таким образом, полином (2) оказывается жестко "привязанным" на бинодали к эталонному уравнению, как по значению энергии Гельмгольца, так и по ее производным по плотности вплоть до третьего порядка.

Определяемая в области фазового перехода жидкость – газ выражением (2) поверхность энергии Гельмгольца $\alpha(T, \rho)$ демонстрирует физически корректное поведение, гладко сшивая стабильные области газа и жидкости (см. рис. 1). Для азота и аргона описанная процедура применима в области температур от критической T_c вплоть до тройной T_{tr} точки, для кислорода – до температуры $\simeq 0.5\, T_c$. Изотермы давления имеют классический, ван-дер-ваальсовский вид вплоть до самых низких температур (рис. 2), что позволяет надежно оценивать положения спинодалей жидкости и газа. На изотермах теплоемкости $c_V(\rho)$ (рис. 3) сразу же под критической изотермой появляется достаточно резкий минимум – своеобразная компенсация за наличие критического максимума. С понижением температуры этот минимум уменьшается и сменяется максимумом в окрестности тройной

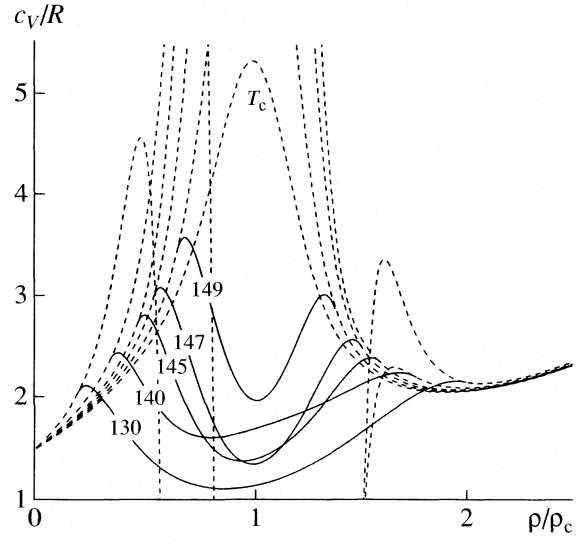


Рис. 3. Изохорная теплоемкость аргона по изотермам.

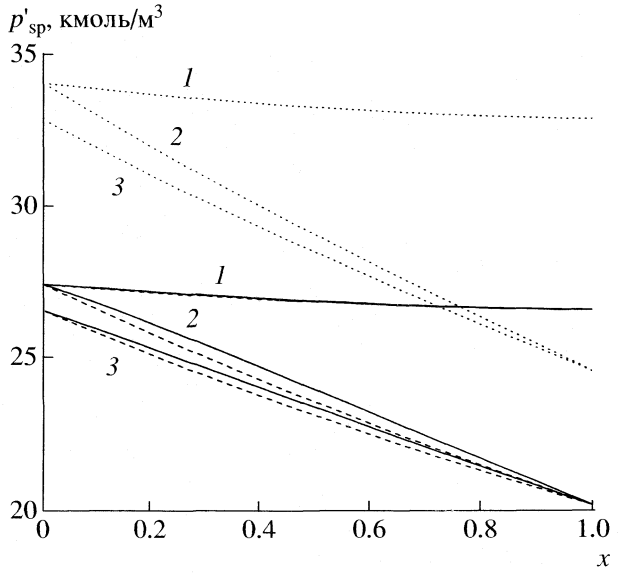


Рис. 4. Плотность жидкости на спинодали бинарных растворов ρ'_{sp} в зависимости от концентрации второго компонента: *1* – O_2 + Ar, *2* – O_2 + N_2, *3* – Ar + N_2. Сплошные линии – диффузионная спинодаль (11), штриховые – механическая спинодаль (9). Пунктирными линиями отмечены значения плотности жидкости на бинодали ρ'_s; T = 100 K.

точки. Поскольку поверхности давления $p(T, \rho)$ (3) и теплоемкости

$$c_V(T, \rho) = -R\left[t^2\left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial t^2}\right)_w + 2t\left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right)_w\right] \qquad (7)$$

определяются как частные производные общего фундаментального уравнения состояния (2), они удовлетворяют известному тождеству

$$T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_\rho = -\rho^2\left(\frac{\partial c_V}{\partial \rho}\right)_T, \qquad (8)$$

т.е. являются взаимосогласованными.

С использованием правил смешения $T_r(\mathbf{x})$, $\rho_r(\mathbf{x})$ и выражения для неаддитивного вклада $\alpha^E(\delta, \tau, \mathbf{x})$, разработанных в [7], представленная процедура "сшивки" эталонных единых уравнений состояния чистых веществ позволяет описывать термодинамические свойства их растворов в области фазового перехода жидкость – газ. Изотермы давления тройной системы N_2 + O_2 + Ar и бинарных растворов O_2 + Ar, O_2 + N_2 и Ar + N_2 вдоль линий постоянства состава подобны изотермам чистых веществ (рис. 2). Условие

$$(\partial p/\partial\rho)_{T,\mathbf{x}} = 0 \qquad (9)$$

определяет механическую спинодаль раствора. Диффузионная спинодаль достигается при обращении в ноль детерминанта устойчивости:

$$(\mu_1, \mu_2, \ldots)/(\rho_1, \rho_2, \ldots)|_T = 0, \qquad (10)$$

что для бинарного раствора дает

$$(\partial(\mu_1 - \mu_2)/\partial x)|_{\rho,T} = 0, \qquad (11)$$

Расчеты показывают, что различия между механической и диффузионной спинодалями газа и жидкости в бинарных растворах азота, кислорода и аргона пренебрежимо малы. Исключением являются лишь значения плотности на жидкостной спинодали азотсодержащих растворов (рис. 4).

На рис. 5 представлена фазовая диаграмма эквимолярного раствора N_2 + O_2 в координатах давление – температура. В метастабильных и лабильных областях изохоры представляют собой практически прямолинейное продолжение стабильных участков. Спинодаль жидкости близка к огибающей семейство изохор линии экстремумов (9). Для сравнения на этом же рисунке приводятся изохоры данного раствора, согласно единому уравнению состояния работы [7]. Нефизичное поведение последних в лабильной и метастабильных областях делает невозможным не только расчет диффузионной спинодали раствора (11), но и построение огибающей (9). В метастабильной области жидких растворов существенное различие между изохорами уравнения [7] и изохорами, определяемыми процедурой "сшивки" (уравнения (2)–(6)), при низких температурах начинается с отрицательных давлений, в ~2 раза меньших по абсолютной величине предельных растяжений, соответствующих спинодали. Таким образом, представленная процедура описания термодинамичес-

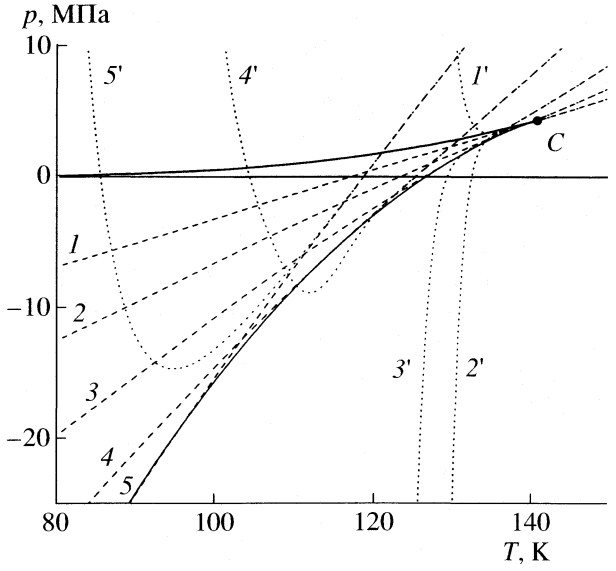


Рис. 5. Фазовая диаграмма эквимолярного раствора $O_2 + N_2$ ($x = 0.5$) в координатах давление – температура. Штриховые линии – изохоры раствора при $\rho/\rho_c =$ = 1.0 (*1*), 1.25 (*2*), 1.5 (*3*), 1.75 (*4*) и 2.0 (*5*). Пунктирные линии – то же по уравнению состояния раствора работы [7]. Сплошными линиями показаны положения бинодали и диффузионной спинодали, *C* – критическая точка.

ких свойств чистых флюидов и их растворов может оказаться необходимой для анализа и интерпретации экспериментальных данных по кавитации сильно растянутых жидкостей.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 05-02-16284), Программой фундаментальных исследований Президиума РАН (Теплофизика и механика интенсивных энергетических воздействий) и Программой "Ведущие научные школы" (грант № НШ-905.2003.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Span R., Lemmon E.W., Jacobsen R.T., Wagner W.* // Int. J. Thermophys. 1998. V. 19. № 4. P. 1121.
2. *Tegeler Ch., Span R., Wagner W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. № 3. P. 779.
3. *Schmidt R., Wagner W.* // Fluid Phase Equilibria. 1985. V. 19. P. 175.
4. *Wagner W., de Reuck K.M., Schmidt R. et al.* OXYGEN. International Thermodynamic Tables of the Fluid State-9. Oxford; London; Edinburgh; Boston; Palo; Alto-Melbourne: Blackwell scientific publications, 1987. 231 p.
5. *Span R., Wagner W., Lemmon E.W., Jacobsen R.T.* // Fluid Phase Equilibria. 2001. V. 183–184. P. 1.
6. *Lemmon E.W., Jacobsen R.T.* // Abstr. XV Symposium on Thermophysical Properties. Boulder, USA, 2003. P. 500.
7. *Lemmon E.W., Jacobsen R.T., Penoncello S.G., Friend D.G.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2000. V. 29. № 3. P. 331.
8. *Baidakov V.G., Boltachev G.Sh.* // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. № 1. P. 469.
9. *Baidakov V.G., Protsenko S.P., Chernykh G.G., Boltachev G.Sh.* // Ibid. 2002. V. 65. № 4. 041601 (16 pages).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 598–601

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.8:536.7:536.6:532.14

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СОЛЬВАТАЦИЯ ГАЛОГЕНИДОВ ЛИТИЯ В N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ ПРИ 298.15 K

© 2006 г. А. Н. Новиков*, В. А. Василёв**

**Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева*
***Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*
E-mail: uroboros@newmsk.tula.ru

Поступила в редакцию 27.04.2005 г.

Методами калориметрии и денсиметрии исследованы теплоемкость и плотность растворов хлорида, бромида и иодида лития в N-метилпирролидоне при 298.15 K. Рассчитаны стандартные парциальные мольные теплоемкости и объемы ($\overline{C^\circ_{p2}}$ и $\overline{V^\circ_2}$) галогенидов лития в I. Определены значения $\overline{C^\circ_{pi}}$ и $\overline{V^\circ_i}$ галогенид-ионов и иона лития в I. Рассчитаны координационные числа ионов Li^+, Cl^-, Br^- и I^- в растворе I при 298.15 K.

В работах [1–3] была установлена взаимосвязь теплоемкости и объемных свойств растворов иодидов щелочных металлов в воде и апротонном диполярном растворителе – N-метилпирролидоне (I). Определенный интерес представляет обобщение полученных закономерностей на более широкий круг объектов. Из галогенидов металлов хорошей растворимостью в I обладают галогениды лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения теплоемкости растворов (C_p) использовали калориметрическую установку LKB 8700 и герметичный калориметр конструкции [4], но с применением изотермической оболочки и платинового термометра сопротивления. Погрешность измерения C_p составляла не более $\pm(1–2) \times \times 10^{-3}$ Дж(г K)$^{-1}$. Для исследования плотности растворов (ρ) использовали прецизионную пикнометрическую установку [5], а в области больших разбавлений – магнитно-поплавковый денситометр [6]. Погрешность измерения плотности растворов составляла соответственно $\pm2 \times 10^{-5}$ и $\pm3 \times \times 10^{-6}$ г см$^{-3}$. Растворитель I квалификации "ч." высушивали молекулярными ситами марки 4А и подвергали двукратной перегонке под вакуумом. Содержание воды в образцах I, определенное титрованием по методу Фишера, не превышало 0.02 мас. %. Безводный LiCl получали из моногидрата хлорида лития квалификации "ос.ч." постепенным нагреванием в токе хлороводорода в кварцевом приборе при 383–413 K в течение 10 ч. Бромид лития квалификации "х.ч." подвергали осушке под вакуумом при 353–363 K в течение 8–10 ч. Иодид лития квалификации "ч." дважды перекристаллизовывали из бидистиллированной воды, а затем – из абсолютированного этанола. Необходимые для приготовления растворов навески LiI сушили в кварцевых бюксах под вакуумом при 373–423 K в течение 8–10 ч. Приготовление растворов проводили в сухой камере, полностью исключающей контакт вещества с влагой воздуха.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений C_p и ρ представлены в табл. 1. Экспериментальные значения C_p растворов иодида лития в I хорошо согласуются с рассчитанными в [1], а значения ρ превосходят рассчитанные. На основании экспериментальных данных о C_p и ρ вычисляли кажущиеся мольные теплоемкости Φ_c и объемы Φ_v галогенидов лития в I, концентрационные зависимости которых представлены на рис. 1. Как следует из графиков, все зависимости $\Phi_c(\Phi_v) = f(c_m^{1/2})$ нелинейны и отклоняются от правила "квадратного корня" Мэссона–Рендалла–Россини. На концентрационных зависимостях Φ_c хлорида и бромида лития проявляются экстремумы, соответствующие, как показывает приведенный ниже расчет, границе полной сольватации [7] электролита в I. Для нахождения стандартных парциальных мольных величин галогенидов лития в I $\overline{C^{\circ\prime}_{p2}} = \Phi^\circ_c$ и $\overline{V^\circ_2} = \Phi^\circ_v$, соответствующих состоянию бесконечно разбавленного раствора, зависимости $\Phi_v = f(c_m^{1/2})$ аппроксимированы уравнениями вида (1), а линейные участки зависимостей $\Phi_c = f(c_m^{1/2})$ – уравнениями линейной регрессии, с учетом статистического веса точек, зависящего от погрешности ΔΦ,

$$\Phi_v = \Phi_v^\circ + a c_m^{1/2} + b c_m, \quad (1)$$

где a и b – эмпирические коэффициенты. Значения $\overline{C_{p2}^\circ}$ и $\overline{V_2^\circ}$ галогенидов лития в I приведены в табл. 2.

В работе [2] нами была предложена и обоснована шкала ионных составляющих $\overline{C_{pi}^\circ}$ и $\overline{V_i^\circ}$ для растворов электролитов в I, основанная на линейных корреляциях (рис. 2, 3):

$$\overline{C_{p2(i)}^\circ}(\mathrm{I}) = -0.602\,\overline{C_{p2(i)}^\circ}(\mathrm{H_2O}), \quad (2)$$

$$\overline{V_{2(i)}^\circ}(\mathrm{I}) = 0.784\,\overline{V_{2(i)}^\circ}(\mathrm{H_2O}), \quad (3)$$

где $\overline{C_{p2(i)}^\circ}$ и $\overline{V_{2(i)}^\circ}$ – стандартные парциальные мольные теплоемкости и объемы электролитов и ионов в I и в воде.

Данные, полученные нами для растворов галогенидов лития в I, свидетельствуют о хорошем соответствии экспериментальных и рассчитанных по уравнению (2) величин $\overline{C_{p2}^\circ}$ (рис. 2, табл. 2). В то же время для $\overline{V_2^\circ}$ наблюдается существенное различие между значениями, рассчитанными по уравнению (3), и экспериментальными данными (рис. 3, табл. 2). Для всех исследованных галогенидов лития экспериментальные значения $\overline{V_2^\circ}$ меньше рассчитанных ~12–14 см^3 моль$^{-1}$.

В литературе имеются многочисленные примеры особого, по сравнению с другими катионами щелочных металлов, поведения иона Li^+ в неводных растворителях, в частности в I [10, 11]. Это отражается на многих свойствах растворов [10–14], в том числе и на объемных [15–17]. Причиной отклонений экспериментальных значений $\overline{V_2^\circ}$ от рассчитанных по уравнению (3) могут быть особенности сольватации маленького катиона Li^+ крупными молекулами растворителя [18], что приводит к более компактной структуре раствора по сравнению со структурой чистого растворителя и уменьшению объема системы. Определяющее значение в изменении $\overline{V_i^\circ}$ катионов щелочных металлов имеет электрострикция растворителя [16–18], отрицательный вклад которой обратно пропорционален величине ионного радиуса, а в неводных растворителях (вследствие их лучшей сжимаемости) ее вклад по сравнению с водой еще более возрастает. Влиянием этих факторов, вероятно, и объясняется уменьшение значений $\overline{V_2^\circ}$ галогенидов лития в I.

Для разделения величин $\overline{C_{p2}^\circ}$ на ионные составляющие использовали уравнение (2) и литератур-

Таблица 1. Средние значения теплоемкости и плотности растворов хлорида, бромида и иодида лития в I при 298.15 K и различных концентрациях

c_m, моль/кг I	C_p, Дж(г K)$^{-1}$	c_m, моль/кг I	ρ, г см$^{-3}$
	LiCl		
0.0000	1.7527	0.0000	1.028022
0.0508	1.7530	0.0516	1.030051
0.1039	1.7543	0.0966	1.031811
0.2014	1.7614	0.1534	1.03391
0.3038	1.7693	0.2056	1.03579
0.4972	1.7820	0.2907	1.03876
0.7421	1.8005	0.4826	1.04527
0.9867	1.8138	0.7487	1.05378
1.2412	1.8285	0.9670	1.06047
1.4929	1.8420	1.4611	1.07472
1.7360	1.8479	1.9925	1.08895
2.0597	1.8452		
	LiBr		
0.0000	1.7527	0.0000	1.028022
0.0510	1.7477	0.0521	1.032429
0.1001	1.7440	0.1216	1.038031
0.2000	1.7373	0.1966	1.044242
0.3000	1.7316	0.3337	1.05504
0.4956	1.7241	0.4966	1.06766
1.0339	1.7121	1.0293	1.10779
1.5318	1.7027	1.4982	1.14177
2.0325	1.6829	2.0541	1.17973
	LiI		
0.0000	1.7527	0.0000	1.028022
0.0979	1.7375	0.0462	1.03337
0.1947	1.7272	0.0979	1.03916
0.2933	1.7187	0.1452	1.04439
0.3962	1.7078	0.3226	1.06295
0.4966	1.7015	0.5096	1.08127
0.7183	1.6820	0.7467	1.10442
0.9595	1.6619	0.9827	1.12661
1.2896	1.6367	1.4625	1.17000

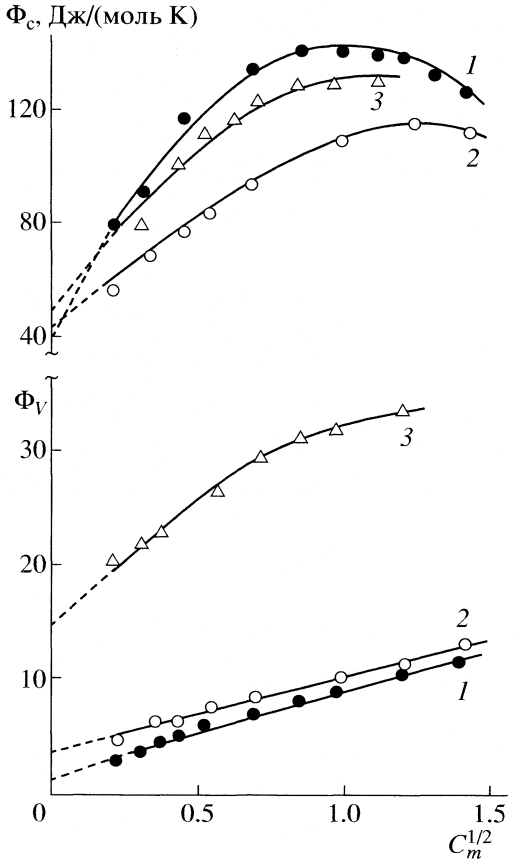


Рис. 1. Концентрационные зависимости кажущихся мольных теплоемкостей и объемов галогенидов лития в N-метилпирролидоне при 298.15 K; *1* – LiCl, *2* – LiBr, *3* – LiI.

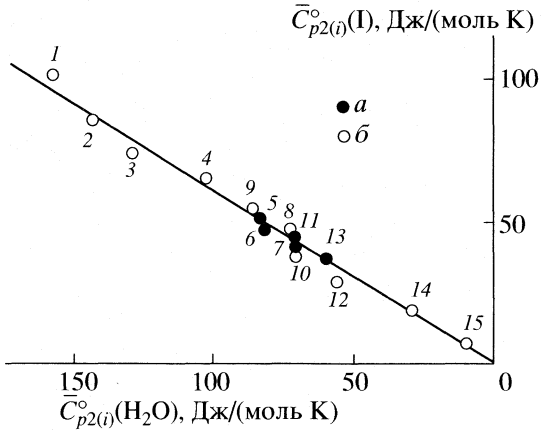


Рис. 2. Корреляционная зависимость стандартных парциальных мольных теплоемкостей электролитов $\bar{C}^\circ_{p2}$ и ионов $\bar{C}^\circ_{pi}$ в I от $\bar{C}^\circ_{p2}$ и $\bar{C}^\circ_{pi}$ в воде; *1* – CsI, *2* – RbI, *3* – KI, *4* – NaI, *5* – LiI, *6* – LiBr, *7* – LiCl, *8* – I^-, *9* – Cs^+, *10* – Rb^+, *11* – Br^-, *12* – K^+, *13* – Cl^-, *14* – Na^+, *15* – Li^+; *а* – наши результаты, *б* – данные [2].

ные данные о $\bar{C}^\circ_{pi}(H_2O)$ [8], а для разделения $\bar{V}^\circ_2$ – представление об аддитивности парциальных мольных объемов и значение $\bar{V}^\circ_{I^-}(I) = 24.2$ см^3 моль$^{-1}$ [2]. Рассчитанные стандартные значения теплоемкости и объема ионов в I приведены в табл. 2. Для парциальных мольных объемов галогенидов лития и иона Li^+ наблюдается линейная корреляция (рис. 3, пунктир):

$$\bar{V}^\circ_{2(i)}(I) = 0.766\,\bar{V}^\circ_{2(i)}(H_2O) - 12.80, \quad r = 0.990, \quad (4)$$

где r – коэффициент корреляции.

Для расчета координационных чисел сольватации ионов были использованы уравнения [3]:

$$\bar{C}^\circ_{p,i} = C_{p,i} - AZn_i/r_{\mathrm{solv},i} - Br_{\mathrm{solv},i}, \quad (5)$$

$$\bar{V}^\circ_i = (4/3)\pi(10^{-7}r_{\mathrm{solv},i})^3N_A - A'Z^2n_i/r_{\mathrm{solv},i} + B'r_{\mathrm{solv},i}, \quad (6)$$

где $A = 1.826$, $A' = 0.314$, $B = -476.3$, $B' = 75.3$ – эмпирические коэффициенты, 10^{-7} – множитель для перехода от нм к см, N_A – число Авогадро, $C_{p,i}$ – собственная теплоемкость иона в растворе (для одноатомных ионов $C_{p,i} = (5/2)R$), Z – заряд иона, n_i – координационное число сольватации, $r_{\mathrm{solv},i}$ – радиус иона в растворе (для анионов $r_{\mathrm{solv},i} = r_{\mathrm{кр},i}$ – 0.023 нм, для катионов $r_{\mathrm{solv},i} = r_{\mathrm{кр},i} + 0.023$ нм [3], где $r_{\mathrm{кр},i}$ – кристаллохимический радиус иона). В результате расчета получены координационные числа сольватации ионов Cl^-, Br^-, I^-, Li^+. Результа-

Таблица 2. Стандартные парциальные мольные теплоемкости $\bar{C}^\circ_{p\,2(i)}$ и объемы $\bar{V}^\circ_{2(i)}$ галогенидов лития (LiHal) и ионов в I и в воде при 298.15 K

LiHal	$\bar{C}^\circ_{p\,2(i)}$, Дж(моль K)$^{-1}$		$\bar{V}^\circ_{2(i)}$, см^3 моль$^{-1}$		Ион	$\bar{C}^\circ_{p\,2(i)}$, Дж(моль K)$^{-1}$		$\bar{V}^\circ_{2(i)}$, см^3 моль$^{-1}$	
	I	H_2O [8]	I	H_2O [9]		I	H_2O [8]	I	H_2O [9]
LiCl	43 ± 3 (40 ± 3)	−71.2	13.3 ± 0.2 (1.6 ± 0.3)	17.0	Li^+	6 ± 2	−10.5	−9.8 ± 0.3	4.5
LiBr	49 ± 3 (47 ± 3)	−81.6	18.7 ± 0.2 (4.5 ± 0.3)	23.9	Cl^-	37 ± 2	−60.7	11.4 ± 0.3	12.5
LiI	50 ± 3 (51 ± 3)	−83.7	27.8 ± 0.2 (14.4 ± 0.3)	35.4	Br^-	43 ± 2	−71.1	14.3 ± 0.3	19.4
					I^-	44 ± 2	−73.2	24.2 ± 0.2 [2]	30.9

Примечание. В скобках – экспериментальные значения.

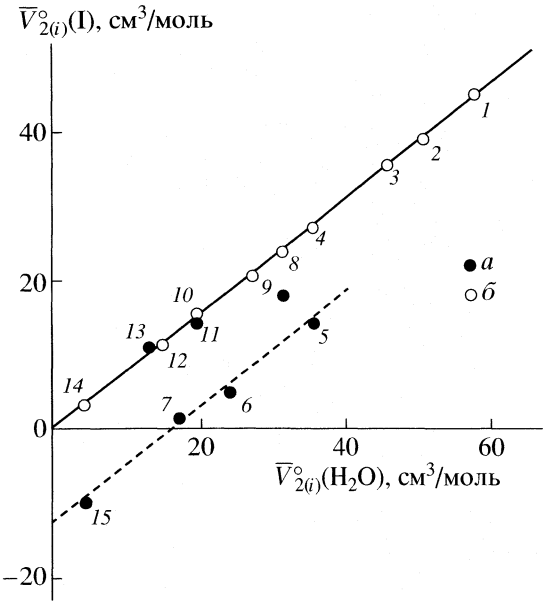


Рис. 3. Корреляционная зависимость стандартных парциальных мольных объемов электролитов $\overline{V}^{\circ}_2$ и ионов $\overline{V}^{\circ}_i$ в I от $\overline{V}^{\circ}_2$ и $\overline{V}^{\circ}_i$ в воде; обозначения см. рис. 2.

ты расчета координационных чисел сольватации (n_i) в I при 298.15 K (а – по данным о $\overline{C}^{\circ}_{pi}$ (±0.5), б – по данным о $\overline{V}^{\circ}_i$ (±0.2)) приведены ниже:

Ион	Li^+	Cl^-	Br^-	I^-
а	3.5	5.1	5.7	7.6
б	6.4	5.3	6.5	6.2

Рассчитанные на основании теплоемкостных и объемных свойств значения n_i галогенид-ионов согласуются, а рассчитанное на основе $\overline{C}^{\circ}_{pi}$ значение $n_{Li^+} = 3.5 \pm 0.5$ в пределах погрешности совпадает с данными ИК- и ЯМР-спектроскопического исследования системы Li^+ – N-метилпирирролидон ($n_{Li^+} = 4$) [10].

Полученное на основе $\overline{V}^{\circ}_i$ значение n_{Li^+}, по-видимому, отражает особенности сольватации иона Li^+, изложенные выше. Приняв $n_{Li^+} = 4$, получим суммы $n_{Li^+} + n_{Cl^-} = 9$ и $n_{Li^+} + n_{Br^-} = 10$, отвечающие концентрации раствора ~1 моль(кг I)$^{-1}$. Таким образом, положение границы полной сольватации хлорида и бромида лития в I, найденное на основании данных о величинах n_i, отражается на зависимостях $\Phi_c = f(c_m^{1/2})$, представленных на рис. 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Василев В.А., Новиков А.Н.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1387.
2. *Василев В.А., Новиков А.Н.* // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1391.
3. *Василев В.А., Новиков А.Н.* // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1394.
4. *Воробьев А.Ф., Привалова Н.М., Рехарский М.В.* // Там же. 1977. Т. 51. № 7. С. 1843.
5. *Капустинский А.Ф., Стаханова М.С., Василев В.А.* // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1960. № 12. С. 2082.
6. *Воробьев А.Ф., Василев В.А., Михайлин Б.В., Мальков И.В.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 10. С. 2493.
7. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
8. *Василев В.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 10. С. 1219.
9. *Василев В.А.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 4. С. 952.
10. *Wuepper J.L., Popov A.I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 16. P. 4352.
11. *Rosenfarb J., Baker R.J.* // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 3. P. 329.
12. *Сафонова Л.П., Колкер А.М., Кинчин А.Н.* // Достижения и проблемы теории сольватации: Структурно-термодинамические аспекты. М.: Наука, 1998. С. 53–72.
13. *Sun S.F.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1982. V. 78. P. 2765.
14. *Pasztor A.J., Criss C.M.* // J. Solut. Chem. 1978. V. 7. № 1. P. 27.
15. *Kawaizumi F., Zana R.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 6. P. 627.
16. *Sen U.* // Ibid. 1977. V. 81. № 1. P. 35.
17. *Колкер А.М., Сафонова Л.П.* // // Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. С. 199–250.
18. *Dack M.R., Bird K.J., Parker A.J.* // Aust. J. Chem. 1975. V. 28. P. 955.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 602–615

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.4

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ ПОГРУЖЕННОГО АТОМА К ЖИДКИМ МЕТАЛЛАМ. ЖИДКИЕ ГАЛЛИЙ И ВИСМУТ

© 2006 г. Д. К. Белащенко*, О. И. Островский**

*Московский институт стали и сплавов
**Университет шт. Новый Южный Уэльс, Австралия
E-mail: dkbel@mail.ru

Поступила в редакцию 03.05.2005 г.

Предложена методика расчета потенциала погруженного атома для жидкого металла, использующая дифракционные данные о структуре, плотность, модуль всестороннего сжатия и коэффициент теплового расширения вблизи от температуры плавления. Методика применена для жидких галлия и висмута при температурах от точки плавления до критической точки. Критические температуры этих металлов оценены в 4940 и 4225 K. Определены также остальные критические параметры. Установлено, что коэффициенты самодиффузии возрастают с температурой почти линейно. Описано изменение структурных характеристик жидкого металла при повышении температуры на сотни градусов.

В последнее время в задачах моделирования кристаллических металлов довольно широкое распространение получила модель погруженного атома (Embedded Atom Model – EAM). В этой модели, кроме обычных парных межчастичных потенциалов, введено коллективное взаимодействие определенной формы [1–12]. Потенциальная энергия металла записывается в виде:

$$U = \sum_i \Phi(\rho_i) + \sum_{i<j} \varphi(r_{ij}), \qquad (1)$$

где $\Phi(\rho_i)$ – потенциал погружения i-го атома, зависящий от эффективной электронной плотности ρ в месте нахождения центра атома, а вторая сумма по парам атомов содержит обычный парный потенциал. Эффективная электронная плотность в точке нахождения атома создается окружающими атомами и определяется по формуле:

$$\rho_i = \sum_j \psi(r_{ij}), \qquad (2)$$

где $\psi(r_{ij})$ – вклад в электронную плотность от соседа номер j. Не следует понимать эти термины буквально. В действительности это всего лишь вычислительная схема, в которой используются функции, не обязательно точно соответствующие своему названию.

В расчетах используются три подгоночные функции $\Phi(\rho)$, $\varphi(r)$ и $\psi(r)$, так что возможности согласования расчетных свойств с экспериментальными значениями очень широки. В случае кристаллов, где набор ближайших межатомных расстояний в состоянии равновесия невелик, удается правильно подогнать к опытным данным плотность, энергию, упругие постоянные, энергию образования вакансии, поверхностные свойства и т.д., а также относительную устойчивость различных кристаллографических модификаций данного металла. Схема модели EAM позволяет обобщить ее на случай двойных металлических систем. Потенциалы EAM считаются "трансферабельными", то есть их можно переносить (по определенным правилам) на кристаллический раствор или соединение. Требуется лишь определить дополнительно парный потенциал для пар 12.

Было бы весьма полезно применить модель EAM также и для жидких металлов и сплавов. Такие расчеты были проведены для некоторых жидких одно- и двухкомпонентных металлических систем [13–22]. В [22] показано, что потенциалы EAM пригодны для описания структуры некоторых жидких благородных и переходных металлов. В [13–15] определены с использованием потенциалов EAM статические структурные факторы и термодинамические свойства жидких переходных металлов. В [16] рассчитаны с помощью гиперсетевого уравнения теории жидкостей структурные факторы и термодинамические свойства жидких Cu, Ag, Au и Ni вблизи от точки плавления с использованием EAM-потенциалов и получено неплохое согласие с дифракционными данными. В [17] аналогичные расчеты были проведены методом молекулярной динамики для жидких Cu, Ag, Au, Ni, Pd и Pt и получено согласие с дифракционными данными для структурного фактора, а также для энергии и энтропии жидкостей вблизи от точки плавления. В [18, 19] разработан метод моделирования жидкого Fe с использованием дифракционных данных о структуре и потенциала EAM для кристалла. В [20] потенциалы EAM ис-

пользованы для построения фазовой диаграммы системы Al–Pb, а в [21] – системы Cu–Pb.

Однако пока не ясно, какова может быть точность предсказания свойств жидкого металла при прямом использовании потенциала EAM, подобранного для кристаллической модификации. Рассмотрим пример жидкого Al. Потенциал EAM для Al опубликован в [23]. Он рассчитан с использованием межчастичных сил, найденных методом *ab initio* и дает для кристалла правильное значение параметра решетки (4.032 Å) и потенциальной энергии (–3.36 эВ/атом), а также еще 14 физических свойств. С помощью этого потенциала мы построили модель жидкого Al при 943 K. Модель содержала 864 частицы в основном кубе с периодическими граничными условиями. При фактическом объеме жидкости 11.38 см^3/моль давление системы оказалось не малым (0.275 ГПа). Нулевое давление достигается при объеме 11.50 см^3/моль. Расхождение по объему невелико (1.0%). Потенциальная энергия U равна при этом –3.107 эВ/моль, или –299.8 кДж/моль. Это дает теплоту испарения $\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + RT = 307.6$ кДж/моль (R – универсальная газовая постоянная). Фактическая теплота испарения жидкого Al составляет ~314 кДж/моль [24], так что ошибка по энергии невелика (2.0%).

Можно сравнить также структурные характеристики реального Al и EAM-модели. Степень различия двух парных корреляционных функций (ПКФ) $g_1(r)$ и $g_2(r)$ определяется как стандартное отклонение ("невязка") с помощью формулы:

$$R_g = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [g_1(r_j) - g_2(r_j)]^2 \right\}^{1/2}, \qquad (3)$$

где n_1 и n_2 – номера точек гистограммы ПКФ, между которыми вычисляется невязка. При 943 K невязка между ПКФ модели Al и дифракционной ПКФ, рассчитанной по структурным данным [25], довольно велика – ~0.0805. По данным о скорости звука [26], модуль всестороннего сжатия жидкого Al вблизи от точки плавления равен 41.7 ГПа. Метод молекулярной динамики с потенциалом EAM, подобранным для кристалла, дает величину 34.6 ГПа, что отличается от фактической на 17%. При температуре 1323 K фактический мольный объем Al равен 11.89 см^3/моль (плотность 2.27 г/см^3), а метод молекулярной динамики с потенциалом EAM дает 12.02 (расхождение в 1%). Таким образом, в случае жидкого Al вблизи от температуры плавления и при 1373 K согласие расчетов с опытом в целом неплохое за исключением ПКФ и модуля всестороннего сжатия.

В работах [27, 28] подобраны параметры EAM-потенциала для аномального металла – галлия, причем применили модифицированный вариант EAM, где учитывается угловая зависимость распределения электронного заряда. Удалось рассчитать термодинамические свойства нескольких кристаллических модификаций галлия. Для жидкого Ga рассчитаны зависимость плотности от температуры до 1000 K, структурный фактор при 375 K и ПКФ при 960 K, причем для ПКФ получено неплохое согласие с дифракционными данными. Форма первого максимума структурного фактора не согласуется с фактической. Расчетные коэффициенты самодиффузии при температурах до 1000 K в несколько раз ниже экспериментальных значений, а вязкость – выше.

К аномальным металлам принадлежит также висмут. Потенциал EAM для этого металла рассчитан в [29] и использован для моделирования твердых растворов системы Bi–Pb. При построении EAM-модели жидкого Bi при 573 K с фактическим мольным объемом 20.835 см^3/моль получены давление –1.568 ГПа и потенциальная энергия –149.8 кДж/моль. Фактическое давление близко к нулю, а потенциальная энергия равняется –165.4 кДж/моль. Структурные характеристики также не очень согласуются с дифракционными данными. Координата первого пика ПКФ модели $r_1 = 3.31$ Å отличается от фактического значения 3.34 Å (расчет по структурному фактору [25]). Соответственно, высота первого пика ПКФ модели равна 2.509 при фактическом значении 2.546. В случае построения модели при нулевом давлении получается мольный объем 19.04 см^3/моль (занижение по сравнению с опытом на 8.6%), потенциальная энергия –155.4 кДж/моль, координата первого пика ПКФ $r_1 = 3.31$ Å и высота первого пика ПКФ составляет 2.98. При температуре 1223 K фактический объем расплава равен 22.30 см^3/моль, а метод молекулярной динамики дает 21.20 см^3/моль (расхождение в 4.9%). Отсюда видно, что в случае висмута потенциал EAM, рассчитанный для кристалла, недостаточно адекватен для описания жидкой фазы.

Потенциал EAM для Pb рассчитан в [30]. Проверка пригодности этого потенциала для жидкого Pb методом молекулярной динамики показала, что при температуре 613 K мольный объем модели при нулевом давлении равен 18.67 см^3/моль при фактическом объеме 19.46 см^3/моль. При 1173 K мольный объем модели равен 20.54 см^3/моль при фактическом объеме 20.99 см^3/моль. Здесь расхождения меньше, чем в случае висмута, и составляют 2.2–4.2%. Потенциальная энергия модели при 613 K равна –186.8 кДж/моль, фактическое значение –181.6 [24]. При 823 K и нулевом давлении объем модели равен 19.52 см^3/моль, а фактический объем 19.923 см^3/моль. Потенциальная энергия модели равна –177.0 кДж/моль, а фактическое значение –173.5 кДж/моль [24]. Следовательно, данный потенциал EAM достаточно адекватен для описания термодинамических свойств жидкого свинца. Однако структурные свойства воспроизводятся гораздо хуже. Например, при 823 K не-

вязка между ПКФ модели (при $p = 0$) и дифракционной ПКФ, полученной по данным [25], составляет $R_g = 0.164$. Координата первого пика дифракционной ПКФ равна 3.25, а модельной 3.42 Å. Высоты первого пика ПКФ равны соответственно 2.68 и 2.16. Такие расхождения выходят далеко за пределы ошибок.

Поэтому целесообразно разработать методику подбора потенциалов EAM именно для жидких металлов, которые правильно описывали бы как термодинамические данные, так и структуру жидкости. В эту методику следует включить возможность использования дифракционных данных о структуре.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Как известно, выбор формы функций $\Phi(\rho)$, $\psi(r)$ и $\varphi(r)$ неоднозначен. Например, преобразование $\psi(r) \longrightarrow \lambda\psi(r)$ и $\Phi(\rho) \longrightarrow \Phi(\rho/\lambda)$ оставляет свойства модели неизменными. Поэтому можно выбирать различные формы для этих функций. Для энергии погружения $\Phi(\rho)$ применялись различные выражения, например:

$$\Phi(\rho) = D\rho\ln\rho \quad [12],$$

$$\Phi(\rho) = -\rho^{1/2} + \alpha\rho^2 \quad [31], \qquad (4)$$

$$\Phi(\rho) = -\Phi_0\left[1 - \ln\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^n\right]\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^n + \Phi_1\frac{\rho}{\rho_e} \quad [32].$$

В ряде работ функция $\Phi(\rho)$ представлена в виде кусочно-непрерывной комбинации сплайнов третьей степени. Общая форма этой функции такова: с увеличением ρ она выходит из нуля в отрицательную область, проходит через минимум и затем снова начинает возрастать. Такая форма функции обеспечивает устойчивость вещества при плотностях, при которых значение ρ лежит вблизи от положения минимума $\Phi(\rho)$.

При моделировании металла методом молекулярной динамики суммарная сила, действующая на атом i, получается путем дифференцирования полной энергии по координатам этого атома. Например, для x-й проекции получается:

$$F_{ix} = -\partial U/\partial x_i =$$

$$= -\sum_{j\neq i}\left[\left(\frac{\partial\Phi_i}{\partial\rho}\right)\Big|_{\rho_i} + \left(\frac{\partial\Phi_j}{\partial\rho}\right)\Big|_{\rho_j}\right]\frac{\partial\psi}{\partial r}\Big|_{r_{ij}}\frac{x_i - x_j}{r_{ij}} - \qquad (5)$$

$$-\sum_{j\neq i}\frac{\partial\varphi_{ij}(r)}{\partial r}\Big|_{r_{ij}}\frac{x_i - x_j}{r_{ij}},$$

где x_i – координата i-го атома. Первая сумма представляет собой результат действия потенциала EAM, а вторая – вклад от парного потенциала. Если записать отдельно вклад потенциала EAM для пары i–j, то для эффективной парной EAM-силы получается:

$$F_{ij}(\text{EAM}) = -\left[\left(\frac{\partial\Phi_i}{\partial\rho}\right)\Big|_{\rho_i} + \left(\frac{\partial\Phi_j}{\partial\rho}\right)\Big|_{\rho_j}\right]\frac{\partial\psi}{\partial r}\Big|_{r_{ij}}. \qquad (6)$$

Производная $\partial\psi/\partial r$ по смыслу функции $\psi(r)$ должна быть отрицательной, так как эффективная электронная плотность, создаваемая атомом, должна убывать с расстоянием. Производная же $d\Phi/d\rho$ с ростом ρ меняет знак с минуса на плюс.

В настоящей работе специально для случая жидких металлов функции $\Phi(\rho)$ и $\psi(r)$ выбираются в достаточно простом виде:

$$\psi(r) = p_1\exp(-p_2 r),$$

$$\Phi(\rho) = a_1 + a_2(\rho - \rho_0)^2 + a_3(\rho - \rho_0)^3 \text{ при } \rho \geq 0.8\rho_0, \qquad (7)$$

$$\Phi(\rho) = \alpha\rho^{1/2} + \beta\rho \text{ при } \rho < 0.8\rho_0,$$

причем при $\rho = 0.8\rho_0$ непрерывны сама функция $\Phi(\rho)$ и ее первая производная. Поэтому параметры α и β выражаются через a_1, a_2 и a_3. В итоге потенциал EAM определяется пятью параметрами, которые позволяют в принципе подогнать к экспериментальным данным такие свойства, как плотность, потенциальная энергия (энергия атомизации), модуль всестороннего сжатия и коэффициент теплового расширения. Формула (7) для функции $\Phi(\rho)$ представляет собой начальный участок разложения в ряд. Это разложение может быть достаточно справедливым, если отклонения плотности ρ от ρ_0 не слишком велики.

Однако остается такое важное свойство жидкости, как ее структура, которая характеризуется в первую очередь формой ПКФ. Конструирование потенциала EAM с использованием структуры жидкого металла уже предпринималось в [18, 19]. В настоящей работе для воспроизведения структуры жидкости необходимо правильно распорядиться выбором парного межчастичного потенциала $\varphi(r)$.

Примем следующую последовательность расчетов. В качестве "стандартного" выберем состояние жидкого металла вблизи от его температуры плавления. Обозначим через $\langle\rho\rangle$ среднее значение электронной плотности ρ_i на атомах жидкости, а через $\Phi(\langle\rho\rangle)$ – среднее значение функции $\Phi_i(\rho)$ для данного состояния жидкости. Суммарный вклад p_{EAM} в давление системы от эффективных EAM-сил F_{ij} модели выражается уравнением:

$$p_{\text{EAM}}V = -\frac{1}{3}\sum_{i<j}F_{ij}(\text{EAM})r_{ij} =$$

$$= -\frac{1}{3}\sum_{i<j}r_{ij}\left[\frac{d\Phi_i}{d\rho} + \frac{d\Phi_j}{d\rho}\right]\frac{d\psi(r_{ij})}{dr_{ij}}, \qquad (8)$$

где V – объем жидкости. Проверка на моделях жидкого алюминия показала, что произведение $p_{EAM}V$ близко к среднему значению, вычисленному путем интегрирования с использованием ПКФ жидкости $g(r)$:

$$p_{EAM}V = -\frac{3}{4}\pi\frac{N^2}{V}\frac{d\Phi\langle\rho\rangle}{d\rho}\int_0^\infty g(r)\frac{d\psi}{dr}r^3dr, \qquad (9)$$

где N – число частиц в объеме V и через $d\Phi(\langle\rho\rangle)/d\rho$ обозначена производная $d\Phi(\rho)/d\rho$ при $\rho = \langle\rho\rangle$. Соответственно, значение $\langle\rho\rangle$ можно вычислить с помощью аналогичного интегрирования:

$$\langle\rho\rangle = 4\pi\frac{N}{V}\int_0^\infty g(r)\psi(r)r^2dr. \qquad (10)$$

Эти интегралы легко рассчитать, если известна дифракционная ПКФ жидкости.

Ключевым моментом является вопрос о том, можно ли в уравнении (6) заменить сумму производных $s = \partial\Phi_i(\rho)/\partial\rho + \partial\Phi_j(\rho)/\partial\rho$ средним значением этой суммы по всем частицам $2\partial\Phi(\rho)/\partial\rho$ при $\rho = \langle\rho\rangle$. На самом деле сумма s зависит от выбранной пары частиц и от времени, однако если система достаточно плотная и флуктуации плотности не слишком велики, то сумма s может флуктуировать с небольшой амплитудой и ее можно приближенно принять постоянной. Это существенно упрощает вычисления. Корректность такого приближения проверяется по результатам моделирования.

Если это предположение принять, то (5) для суммарной эффективной силы можно записать в виде:

$$F(r) = -\frac{d\varphi_s}{dr} = -2\frac{d\Phi\langle\rho\rangle}{d\rho}\frac{d\psi}{dr} - \frac{d\varphi}{dr}, \qquad (11)$$

где φ_s – суммарный эффективный потенциал, определяющий структуру жидкости. Определив его каким-то образом по известной ПКФ (например, с помощью алгоритма Шоммерса [33, 34]) и задаваясь видом функций $\Phi(\rho)$ и $\psi(r)$, можно рассчитать парный потенциал $\varphi(r)$ и провести моделирование жидкого металла методом молекулярной динамики.

В дальнейших расчетах параметр p_2 в (7) был подгоночным и определялся по координате первого пика ПКФ при температуре плавления. Значение параметра p_1 определяли путем интегрирования по формуле (10), задавая в "стандартном" состоянии жидкости значение $\rho_0 = 1$. Такое определение упрощает все расчеты. В этом случае в соответствии с формулой (7) $\partial\Phi(\rho)\partial\rho = 0$ при $\rho = 1$ и из уравнения (11) получаем, что $d\varphi/dr = d\varphi_s/dr$. Поскольку на больших расстояниях оба эти потенциала стремятся к нулю, то очевидно и $\varphi(r) = \varphi_s(r)$. Остальные параметры можно найти по известным значениям плотности, энергии испарения, модуля всестороннего сжатия и коэффициента теплового расширения.

Жидкий галлий

Структура жидкого галлия неоднократно исследовалась дифракционными методами [25, 35]. В [35] приведена таблица структурных факторов галлия при 293 K, а в [25] – таблицы структурных факторов галлия при температурах 323, 473, 823, 1073 и 1273 K. По этим данным мы рассчитали ПКФ с помощью метода наименьших квадратов, основанного на подавлении ложных осцилляций ПКФ на малых расстояниях [36]. Никакого искусственного демпфирования структурного фактора не проводили. На рис. 1 показана дифракционная ПКФ галлия при 293 K.

Исходным пунктом моделирования было построение модели жидкого галлия при 293 K по дифракционным данным [35] с помощью алгоритма Шоммерса [33, 34]. Модель содержала 2997 атомов в основном кубе с длиной ребра 38.456 Å. Ее мольный объем равнялся фактическому при 293 K (11.43 см^3/моль, атомная плотность 0.05270 ат/Å^3). Радиус обрыва межчастичного взаимодействия выбрали равным 8.31 Å, радиус сферы Верле 9.55 Å. С помощью алгоритма Шоммерса была построена методом молекулярной динамики модель с довольно низким давлением (−0.033 ГПа) и очень малой невязкой $R_g = 0.0171$ между дифракционной и модельной ПКФ. Полученный при этом эффективный парный потенциал $\varphi(r)$ приведен в табл. 1 и на рис. 2. Значения потенциала точны на расстояниях $r > 2.25$ Å, которые реально встречались в модели.

С учетом выражения (11) и условия $\partial\Phi(\rho)/\partial\rho = 0$ при $\rho_0 = 1$, в качестве парного потенциала метода EAM взяли непосредственно эффективный парный потенциал, рассчитанный алгоритмом Шоммерса (см. табл. 1). Дальнейший подбор параметров потенциала EAM провели по теплоте испарения, модулю всестороннего сжатия и коэффициенту теплового расширения галлия. Теплоту испарения галлия при 293 K можно найти по зависимости давления насыщенного пара от температуры, приведенной в [37]: $\Delta H = 263.2$ кДж/моль. Согласно I-му закону термодинамики, $\Delta H = \Delta U + RT$, где ΔU – изменение внутренней энергии при испарении, а RT – работа испарения (R – универсальная газовая постоянная). При 293 K для галлия получается $\Delta U = 260.8$ кДж/моль. По данным о скорости звука изотермический модуль всестороннего сжатия равен $K_T = 48.1$ ГПа [26]. По этим данным нашли описанным выше методом параметры потенциала EAM (7): $p_1 = 4.73440$, $p_2 = 1.4210$, $a_1 = -1.82750$, $a_2 = 1.05190$, $a_3 = 1.32057$, $\alpha = -3.597063$, $\beta = 1.748528$. Используя потенциал EAM с указанными параметрами, построили методом молекуляр-

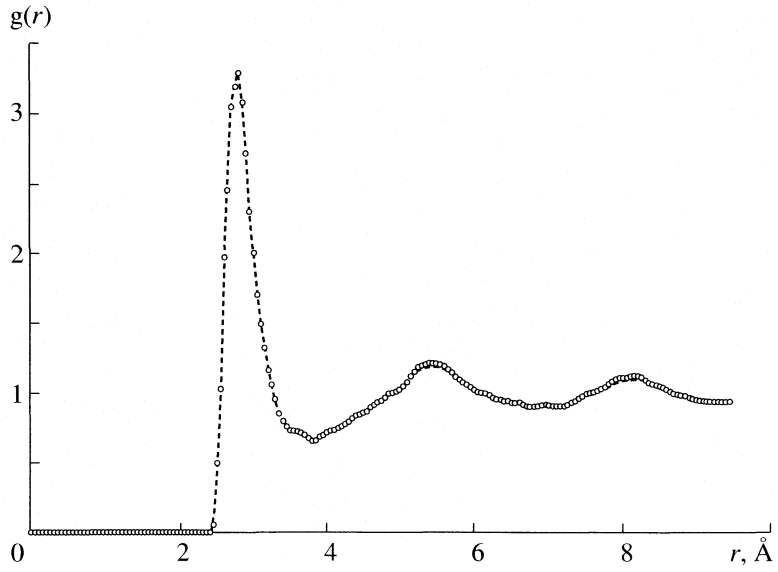


Рис. 1. Парные корреляционные функции жидкого Ga при 293 K. Штриховая линия – дифракционные данные (расчет по структурному фактору [35]), точки – метод молекулярной динамики с потенциалом EAM.

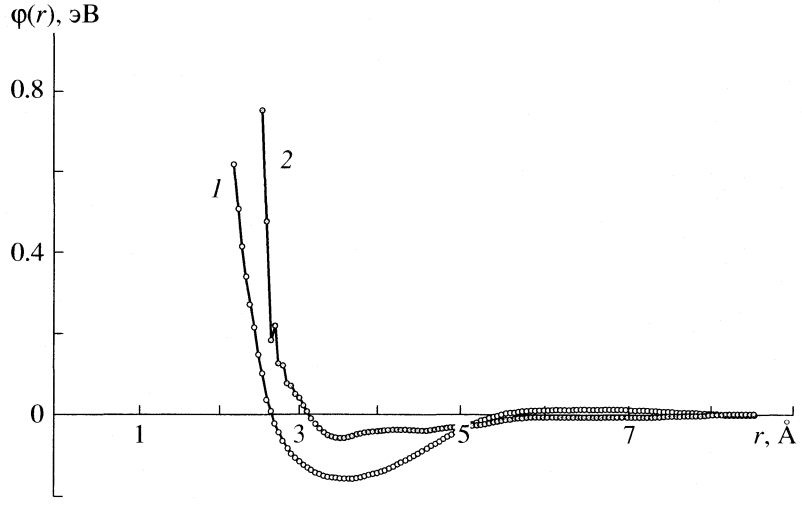


Рис. 2. Эффективные межчастичные потенциалы, рассчитанные по алгоритму Шоммерса: *1* – Ga, 293 K, *2* – Bi, 573 K.

ной динамики модель жидкого галлия при 293 K. Модель содержала 2997 атомов в основном кубе с длиной ребра 38.456 Å. Радиус обрыва межчастичного взаимодействия равнялся 9.05 Å для потенциала EAM и 8.30 Å для парного потенциала, радиус сферы Верле 9.55 Å. При этих параметрах давление системы равно 0.0066 ГПа. Невязка модельной и дифракционной ПКФ составила R_g = = 0.0179. На рис. 1 показаны дифракционная и модельная ПКФ жидкого галлия при 293 K. При такой малой невязке они практически сливаются.

Модуль всестороннего сжатия определяли по изменению давления при небольшом (на ~0.5%) изменении длины ребра основного куба в меньшую или большую стороны. Потенциальная энергия и модуль всестороннего сжатия EAM-модели приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что модельные и экспериментально полученные свойства почти совпадают. Расчетный коэффициент самодиффузии был найден по наклону от времени среднего квадрата смещений частиц. Результаты для 293 K хорошо согласуются с определенными ранее методом Шоммерса [38] и с опытными данными [39].

Полученный выше EAM-потенциала был применен для построения моделей жидкого галлия при более высоких температурах. Моделирование вели в режиме поддержания заданной температуры и близкого к нулю давления системы. Эти результаты приведены в табл. 2. Плотность d убы-

Таблица 1. Эффективный парный потенциал Ga, рассчитанный по алгоритму Шоммерса при 293 K

r, Å	$\varphi(r)$, эВ	r, Å	$\varphi(r)$, эВ	r, Å	$\varphi(r)$, эВ
2.15	0.619503	4.30	−0.108619E + 00	6.45	0.133242×10^{-1}
2.20	0.510172	4.35	−0.103062E + 00	6.50	0.133938×10^{-1}
2.25	0.418636	4.40	-0.971029×10^{-1}	6.55	0.133781×10^{-1}
2.30	0.344335	4.45	-0.912103×10^{-1}	6.60	0.132455×10^{-1}
2.35	0.272263	4.50	-0.847828×10^{-1}	6.65	0.131883×10^{-1}
2.40	0.212503	4.55	-0.786858×10^{-1}	6.70	0.132360×10^{-1}
2.45	0.149126	4.60	-0.727733×10^{-1}	6.75	0.131515×10^{-1}
2.50	0.101305	4.65	-0.669327×10^{-1}	6.80	0.128072×10^{-1}
2.55	0.372385×10^{-1}	4.70	-0.608279×10^{-1}	6.85	0.124685×10^{-1}
2.60	0.996403×10^{-2}	4.75	-0.548619×10^{-1}	6.90	0.123709×10^{-1}
2.65	-0.227673×10^{-1}	4.80	-0.493471×10^{-1}	6.95	0.119524×10^{-1}
2.70	-0.435290×10^{-1}	4.85	-0.437953×10^{-1}	7.00	0.116929×10^{-1}
2.75	-0.650644×10^{-1}	4.90	-0.380796×10^{-1}	7.05	0.113353×10^{-1}
2.80	-0.814869×10^{-1}	4.95	-0.326595×10^{-1}	7.10	0.111180×10^{-1}
2.85	-0.960056×10^{-1}	5.00	-0.275484×10^{-1}	7.15	0.108511×10^{-1}
2.90	−0.107208	5.05	-0.230057×10^{-1}	7.20	0.104768×10^{-1}
2.95	−0.116532	5.10	-0.187392×10^{-1}	7.25	0.988933×10^{-2}
3.00	−0.124635	5.15	-0.148761×10^{-1}	7.30	0.928869×10^{-2}
3.05	−0.131977	5.20	-0.111136×10^{-1}	7.35	0.868323×10^{-2}
3.10	−0.138114	5.25	-0.775828×10^{-2}	7.40	0.798685×10^{-2}
3.15	−0.143540	5.30	-0.432753×10^{-2}	7.45	0.722535×10^{-2}
3.20	−0.148075	5.35	0.146419×10^{-2}	7.50	0.642734×10^{-2}
3.25	−0.152134	5.40	0.116219×10^{-2}	7.55	0.604073×10^{-2}
3.30	−0.153939	5.45	0.334312×10^{-2}	7.60	0.551635×10^{-2}
3.35	−0.155782	5.50	0.514076×10^{-2}	7.65	0.506527×10^{-2}
3.40	−0.157019	5.55	0.680116×10^{-2}	7.70	0.446398×10^{-2}
3.45	−0.158589	5.60	0.801756×10^{-2}	7.75	0.381595×10^{-2}
3.50	−0.159247	5.65	0.904744×10^{-2}	7.80	0.318353×10^{-2}
3.55	−0.159409	5.70	0.100225×10^{-1}	7.85	0.258184×10^{-2}
3.60	−0.159237	5.75	0.110056×10^{-1}	7.90	0.207174×10^{-2}
3.65	−0.158249	5.80	0.114513×10^{-1}	7.95	0.148514×10^{-2}
3.70	−0.155823	5.85	0.119318×10^{-1}	8.00	0.968205×10^{-3}
3.75	−0.153027	5.90	0.124014×10^{-1}	8.05	0.776598×10^{-3}
3.80	−0.150178	5.95	0.126416×10^{-1}	8.10	0.441433×10^{-3}
3.85	−0.147484	6.00	0.128093×10^{-1}	8.15	0.121300×10^{-3}
3.90	−0.144901	6.05	0.128572×10^{-1}	8.20	-0.187574×10^{-3}
3.95	−0.141369	6.10	0.131694×10^{-1}	8.25	-0.187578×10^{-3}
4.00	−0.138036	6.15	0.132305×10^{-1}	8.30	-0.187578×10^{-3}
4.05	−0.133897	6.20	0.134414×10^{-1}	8.35	0.000000
4.10	−0.129107	6.25	0.135598×10^{-1}	8.40	0.000000
4.15	−0.123983	6.30	0.135929×10^{-1}	8.45	0.000000
4.20	−0.119108	6.35	0.136816×10^{-1}		
4.25	−0.114136	6.40	0.134722×10^{-1}		

Таблица 2. Расчетные свойства галлия, полученные методом МД с ЕАМ-потенциалом. Давление моделей ±0.02 ГПа

T, K	ρ_0	R_g	N/V, ат/Å^3		$-U_{пот}$, кДж/моль		K_T, ГПа		$D \times 10^5$, см^2/с		
			ЕАМ	Опыт	ЕАМ	Опыт	ЕАМ	Опыт	ЕАМ	Шом [38]	Опыт [39]
293	1.005 ± 0.046	0.0368	0.05258	0.05270	261.0	260.8	47.8	48.1	1.25	1.19	1.56
823	0.941 ± 0.073	0.0458	0.04970	0.04966	253.7	(253.6)	30.9	–	8.53	7.14	–
1273	0.901 ± 0.098	0.0358	0.04744	0.04744	247.2	(247.4)	23.2	–	12.9	11.6	–
1500	0.879 ± 0.106	–	0.04636	–	244.7	(244.4)	23.3	–	19.3	–	–
2000	0.838 ± 0.123	–	0.04420	–	239.2	(237.6)	14.6	–	25.2	–	–
2500	0.799 ± 0.133	–	0.04162	–	232.4	(230.8)	16.0	–	32.4	–	–
4000	0.653 ± 0.177	–	0.03339	–	209.2	(210.4)	5.0	–	–	–	–

Примечание. Величины в скобках рассчитаны в приближении постоянной теплоемкости галлия 26.07 Дж/(моль K). На долю потенциальной энергии приходится теплоемкость 26.07 – $3R/2$ = 13.60 Дж/(моль K).

вает при нагревании до 4000 K практически линейно и описывается уравнением: d, г/см^3 = 6.254 – – 5.684 × $10^{-4}T$. Плотность и потенциальная энергия моделей в интервале до 1273 K хорошо согласуются с имеющимися в литературе опытными данными. Хорошее согласие получено также и с дифракционными ПКФ жидкого галлия при 823 и 1273 K, рассчитанными по данным [25] методом наименьших квадратов. На рис. 3 приведены дифракционная и модельная ПКФ галлия при 1273 K. При невязке 0.0368 эти два графика довольно близки, причем хорошо совпадают положение и высота первого пика. Таким образом, потенциал ЕАМ, подобранный при 293 K, неплохо описывает структуру жидкости даже при перегреве системы почти на 1000 K. Модуль всестороннего сжатия галлия убывает при нагревании до 1200–1500 K примерно вдвое и далее понижается при 4000 K до 5.0 ГПа. Коэффициент самодиффузии примерно линейно растет с температурой.

Однако некоторые затруднения в отношении ПКФ все же возникают при переходе к еще более высоким температурам, когда частицы жидкости начинают сближаться на расстояния, которые не встречались при 293 K. Обозначим минимальное межчастичное расстояние при 293 K через r_{min}. Метод Шоммерса не дает информации о поведении межчастичного потенциала на расстояниях $r < r_{min}$. Поэтому при высоких температурах поведение ПКФ модели на расстояниях $r < r_{min}$ может оказаться неправильным и возможно появление ложного пика. Оно может быть откорректировано небольшим изменением парного потенциала в этой области. Поскольку эти изменения касаются только незначительной части атомных пар, они практически не влияют на расчетные термодинамические свойства.

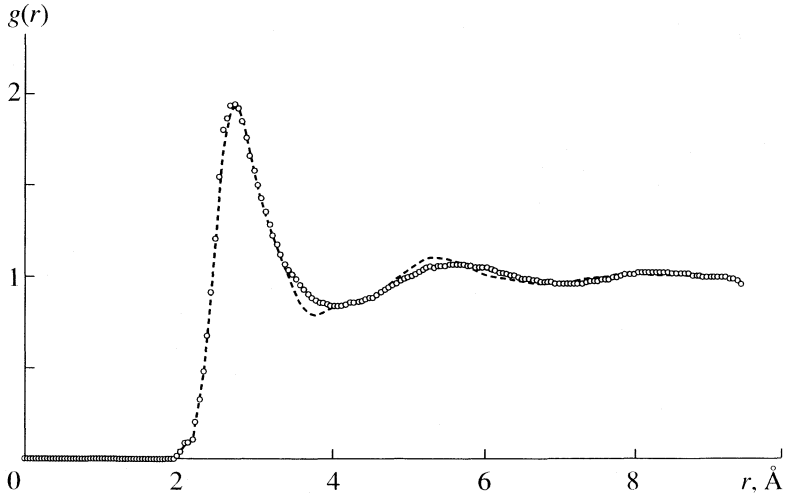


Рис. 3. Парные корреляционные функции жидкого Ga при 1273 K. Штриховая линия – дифракционные данные (расчет по структурному фактору [25]), точки – метод молекулярной динамики с потенциалом ЕАМ.

Таблица 3. Харктеристики моделей галлия на траектории вдоль "прямолинейного диаметра"

T, K	$N/V \times 10^3$, атом/Å^3	ρ_0	p, ГПа	σ_p^2, ГПа^2	$-U$, кДж/моль	$-E$, кДж/моль	C_p, кДж/(моль K)
4500	15.963	0.476 ± 0.190	−0.046	0.021	184.4	128.3	24.1
4700	15.472	0.468 ± 0.205	0.006	0.062	180.8	122.2	27.0
4800	15.227	0.472 ± 0.207	0.046	0.081	180.2	120.4	36.0
4900	14.981	0.445 ± 0.199	0.040	0.050	177.8	116.7	36.0
5000	14.736	0.445 ± 0.198	0.076	0.086	175.4	113.0	40.0
5050	14.613	0.431 ± 0.192	0.059	0.064	173.5	110.6	31.5
5100	14.490	0.433 ± 0.193	0.091	0.063	173.5	109.8	20.9
5150	14.368	0.421 ± 0.192	0.071	0.050	172.6	108.5	20.3
5200	14.245	0.438 ± 0.203	0.085	0.049	172.6	107.7	29.4
5300	14.000	0.425 ± 0.204	0.115	0.054	170.1	104.0	30.3

Обозначения: U – потенциальная, E – полная энергии.

Следовало проверить, может ли расчетный потенциал EAM предсказать правильное значение критических параметров жидкого галлия. С этой целью была построена серия моделей, плотность и температура которых располагались в соответствии с "правилом прямолинейного диаметра" на прямой, описываемой уравнением N/V, ат/Å^3 = $= 0.02701 - 2.4546 \times 10^{-6}T$. Эта прямая проходит через половины значений плотности жидкого галлия при температурах 293–1273 K (плотность пара галлия при этих температурах пренебрежимо мала) и, согласно "правилу прямолинейного диаметра", должна пройти через критическую точку жидкости. Возможные отклонения от этого правила могут лишь немного изменить расчетные значения критических параметров. При температурах ниже критической реальные системы с такими плотностями должны быть двухфазными. Все модели содержали по 2997 атомов в основном кубе. Радиус обрыва взаимодействия составлял 9.05 Å для потенциала EAM и 8.31 Å для парного потенциала. Моделирование вели в режиме поддержания заданной температуры при фиксированном объеме. При температурах значительно ниже критической модели были очень неоднородны по плотности и содержали внутренние полости большого размера. С повышением температуры сплошность системы восстанавливалась. Можно было ожидать, что прохождение через критическую точку проявится в наличии максимумов теплоемкости и сжимаемости жидкости.

В табл. 3 приведены результаты этой серии экспериментов. Через σ_p^2 обозначена дисперсия отклонений давления p от средней величины, U – потенциальная энергия, E – полная энергия системы, C_p – средняя теплоемкость на интервалах между строками табл. 3. Из табл. 3 видно, что и дисперсия давления, пропорциональная сжимаемости, и теплоемкость проходят через довольно острый максимум вблизи $T_c = 5000$ K. Это означает, что критическая температура галлия близка к 5000 K. Критическое давление составляет $p_c \cong$ $\cong 0.076$ ГПа и критическая плотность 0.01474 ат/Å^3, или 0.02448 моль/см^3. Мольный объем равен $v_c =$ $= 40.85$ см^3/моль. Отсюда критический параметр $Z_c = p_c v_c / RT_c = 0.075$. Самая неточная величина в этом выражении – это критическое давление p_c, которое определяется усреднением на фоне сильных флуктуаций. В работе [40] значение Z_c галлия не приводится, а для его близкого аналога – алюминия $Z_c = 0.10$.

В [41] получена оценка критической температуры галлия, равная 4940 K. Наш результат очень хорошо с ней согласуется. Там же дана и критическая плотность 1.67 г/см^3. Наш результат $0.02448 \times$ $\times 69.723 = 1.707$ г/см^3 очень близок к этой оценке.

Моделирование жидкого Bi

Для расчета ПКФ висмута при 573 K были использованы таблицы структурных факторов из [25], приведенные для интервала векторов рассеяния K от 1.0 до 12.0 Å^{-1}. Мольный объем жидкого висмута при 573 K равен 20.835 см^3/моль. С учетом данных о скорости звука в жидком висмуте [26], сжимаемость при 573 K равна $\beta_T =$ $= 0.0438$ ГПа$^{-1}$. Нулевой предел структурного фактора, рассчитанный по формуле Орнштейна–Цернике $a(0) = (N/V)\,\beta_T kT$, составил 0.0083. Малоугловой участок структурного фактора ($K < 1$ Å^{-1}) приближенно аппроксимировали линейной функцией. Величину ПКФ рассчитали с помощью метода наименьших квадратов, основанного на подавлении ложных осцилляций ПКФ на малых расстоя-

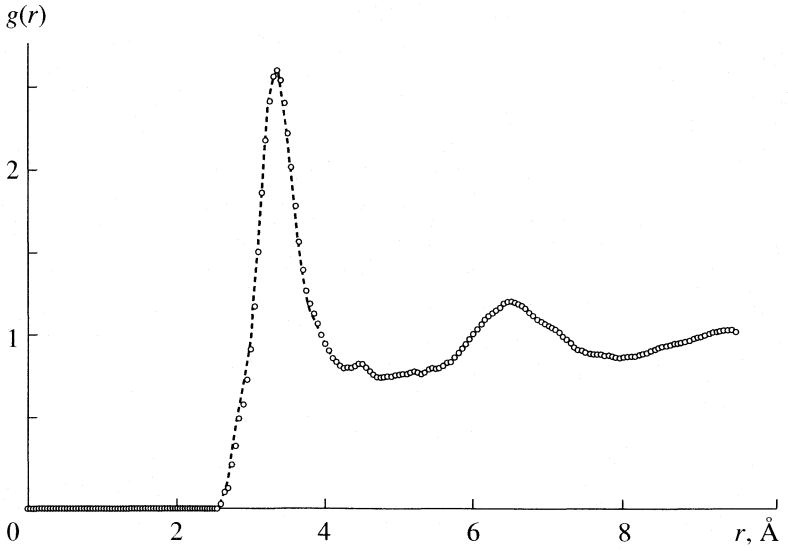


Рис. 4. Парные корреляционные функции жидкого Bi при 573 K. Штриховая линия – дифракционные данные (расчет по структурному фактору [25]), точки – метод молекулярной динамики с потенциалом EAM.

ниях [36]. Никакого демпфирования структурного фактора не проводили. В результате этой процедуры средняя амплитуда ложных осцилляций ПКФ на участке 0–2.50 Å уменьшилась от 0.834 (при прямом фурье-преобразовании) до 0.084. Эта ПКФ показана на рис. 4.

Далее провели моделирование жидкого висмута при 573 K с помощью алгоритма Шоммерса. Модель содержала 2997 частиц в основном кубе с длиной ребра 46.980 Å (плотность 10.03 г/см^3). Радиус обрыва взаимодействия равнялся 9.01 Å. Давление системы составило 0.0074 ГПа. В итоге была получена невязка между дифракционной и модельной ПКФ, равная 0.0101. При такой невязке эти две функции на графике неразличимы. Расчетный парный потенциал показан на рис. 2 и в табл. 4.

Далее выбрали параметр p_2 = 1.200 Å^{-1} и рассчитали параметр p_1 по выражениям (7) и (10), полагая ρ_0 = 1.000. При этом получено p_1 = 5.29139. Используя опытные данные для потенциальной энергии жидкого висмута (170.4 кДж/моль по данным [37]), получаем для функции Ф(ρ) в выражении (7) значение a_1 = –1.38850. Чтобы получить близкий к фактическому модуль всестороннего сжатия висмута, определили параметр a_2 = 1.12730. Приняли также, что a_3 = 1.002. Модель жидкого висмута строили с потенциалом EAM методом молекулярной динамики при 573 K. Модель содержала 2997 частиц в основном кубе с длиной ребра 46.980 Å. Фактическое значение эффективной электронной плотности оказалось равным $\rho_0 = 1.008 \pm 0.076$, что довольно близко к единице, но разброс значений мог бы вызвать отклонения от принятых выше допущений. Однако давление модели оказалось очень близким к нулю, а именно 0.032 ГПа. Кроме того, расчетная ПКФ жидкого висмута хорошо согласовалась с дифракционной функцией. Невязка между ними на длине 9.45 Å равна 0.0174. Эта ПКФ показана на рис. 4 в сравнении с дифракционной. Видно, что они практически сливаются.

Потенциальная энергия EAM-модели равна –170.86 кДж/моль (табл. 5). Фактическое значение, рассчитанное по зависимость давления пара от температуры [37], равно –170.4 кДж/моль. Модуль всестороннего сжатия был рассчитан по зависимости давления от объема при небольших изменениях объема относительно равновесного значения. Расчетный модуль составляет 22.7 ГПа, что очень близко к фактическому модулю $K_T = 1/\beta_T$ = = 22.8 ГПа. Значение коэффициента самодиффузии при 573 K хорошо совпадает с опытными данными [42].

Для проверки методики мы провели моделирование висмута при температуре 1073 K с полученными выше EAM-потенциалами. Моделирование вели в режиме переменной длины ребра основного куба вплоть до достижения практически нулевого давления. При 1073 K среднее давление получено равным 0.0066 ГПа при средней длине ребра куба 47.856 Å (мольный объем 22.02 см^3/моль). Расхождение с фактическим объемом при этой температуре очень мало. Потенциальная энергия модели – 164.5 кДж/моль (см. табл. 5) и хорошо согласуется с опытом. Модуль всестороннего сжатия оценили по зависимости давления от объема K_T = 17.8 ГПа. Он несколько меньше, чем при 573 K.

Можно рассчитать скорость звука в жидкости по формуле $u = (K_T/d)^{1/2}$, где d – плотность. При

Таблица 4. Эффективный парный потенциал Bi, рассчитанный по алгоритму Шоммерса при 573 K

r, Å	$\varphi(r)$, эВ	r, Å	$\varphi(r)$, эВ	r, Å	$\varphi(r)$, эВ
2.50	0.755091	4.55	-0.390301×10^{-1}	6.60	-0.652281×10^{-2}
2.55	0.477716	4.60	-0.371181×10^{-1}	6.65	-0.646933×10^{-2}
2.60	0.184958	4.65	-0.355719×10^{-1}	6.70	-0.602438×10^{-2}
2.65	0.218954	4.70	-0.338856×10^{-1}	6.75	-0.574153×10^{-2}
2.70	0.126340	4.75	-0.327277×10^{-1}	6.80	-0.568980×10^{-2}
2.75	0.121190	4.80	-0.320193×10^{-1}	6.85	-0.532676×10^{-2}
2.80	0.780114×10^{-1}	4.85	-0.316696×10^{-1}	6.90	-0.572847×10^{-2}
2.85	0.718852×10^{-1}	4.90	-0.304876×10^{-1}	6.95	-0.564702×10^{-2}
2.90	0.509208×10^{-1}	4.95	-0.293838×10^{-1}	7.00	-0.565299×10^{-2}
2.95	0.411689×10^{-1}	5.00	-0.282898×10^{-1}	7.05	-0.597676×10^{-2}
3.00	0.229268×10^{-1}	5.05	-0.268566×10^{-1}	7.10	-0.573335×10^{-2}
3.05	0.814774×10^{-2}	5.10	-0.257865×10^{-1}	7.15	-0.549350×10^{-2}
3.10	-0.940655×10^{-2}	5.15	-0.241545×10^{-1}	7.20	-0.469696×10^{-2}
3.15	-0.233988×10^{-1}	5.20	-0.225737×10^{-1}	7.25	-0.389948×10^{-2}
3.20	-0.350596×10^{-1}	5.25	-0.203534×10^{-1}	7.30	-0.326174×10^{-2}
3.25	-0.438844×10^{-1}	5.30	-0.183194×10^{-1}	7.35	-0.246344×10^{-2}
3.30	-0.506968×10^{-1}	5.35	-0.167262×10^{-1}	7.40	-0.193221×10^{-2}
3.35	-0.551193×10^{-1}	5.40	-0.158570×10^{-1}	7.45	-0.130145×10^{-2}
3.40	-0.573046×10^{-1}	5.45	-0.138683×10^{-1}	7.50	-0.953657×10^{-3}
3.45	-0.583449×10^{-1}	5.50	-0.118013×10^{-1}	7.55	-0.789101×10^{-3}
3.50	-0.580747×10^{-1}	5.55	-0.100967×10^{-1}	7.60	-0.801281×10^{-3}
3.55	-0.559772×10^{-1}	5.60	-0.832738×10^{-2}	7.65	-0.708561×10^{-3}
3.60	-0.529262×10^{-1}	5.65	-0.725013×10^{-2}	7.70	-0.493337×10^{-3}
3.65	-0.493528×10^{-1}	5.70	-0.621447×10^{-2}	7.75	-0.243718×10^{-3}
3.70	-0.460638×10^{-1}	5.75	-0.560357×10^{-2}	7.80	0.140281×10^{-3}
3.75	-0.441401×10^{-1}	5.80	-0.524146×10^{-2}	7.85	0.277052×10^{-3}
3.80	-0.434272×10^{-1}	5.85	-0.477706×10^{-2}	7.90	0.862038×10^{-3}
3.85	-0.430284×10^{-1}	5.90	-0.470409×10^{-2}	7.95	0.566653×10^{-3}
3.90	-0.422775×10^{-1}	5.95	-0.461336×10^{-2}	8.00	0.666450×10^{-3}
3.95	-0.409109×10^{-1}	6.00	-0.451872×10^{-2}	8.05	0.771651×10^{-3}
4.00	-0.396536×10^{-1}	6.05	-0.468521×10^{-2}	8.10	0.957006×10^{-3}
4.05	-0.383678×10^{-1}	6.10	-0.473706×10^{-2}	8.15	0.934012×10^{-3}
4.10	-0.374490×10^{-1}	6.15	-0.466832×10^{-2}	8.20	0.699079×10^{-3}
4.15	-0.372217×10^{-1}	6.20	-0.472907×10^{-2}	8.25	0.535356×10^{-3}
4.20	-0.370604×10^{-1}	6.25	-0.479810×10^{-2}	8.30	0.529287×10^{-3}
4.25	-0.378069×10^{-1}	6.30	-0.498570×10^{-2}	8.35	0.156964×10^{-3}
4.30	-0.379445×10^{-1}	6.35	-0.553352×10^{-2}	8.40	0.178848×10^{-3}
4.35	-0.384674×10^{-1}	6.40	-0.587605×10^{-2}	8.45	0.168145×10^{-4}
4.40	-0.396553×10^{-1}	6.45	-0.640308×10^{-2}		
4.45	-0.398776×10^{-1}	6.50	-0.647060×10^{-2}		
4.50	-0.400821×10^{-1}	6.55	-0.640252×10^{-2}		

Таблица 5. Расчетные свойства висмута, полученные методом МД с ЕАМ-потенциалом при $p \cong 0$

T, K	ρ_0	R_g	N/V, ат/Å^3		$-U_{пот}$, кДж/моль		K_T, ГПа		$D \times 10^5$, см^2/с	
			ЕАМ	Опыт	ЕАМ	Опыт	ЕАМ	Опыт	ЕАМ	Опыт [42]
573	1.008 ± 0.076	0.0174	0.02893	0.02890	170.9	170.4	22.7	22.8	3.40	3.77
1073	0.954 ± 0.105	0.0631	0.02720	0.02720	164.5	(164.2)	17.8	–	9.27	–
1500	0.907 ± 0.124	–	0.02562	–	159.5	(158.8)	10.9	–	13.2	–
2000	0.840 ± 0.143	–	0.02345	–	154.5	(152.6)	5.0	–	24.0	–
2500	0.755 ± 0.167	–	0.02059	–	147.5	(146.4)	–	–	32.0	–

Примечание. Величины в скобках рассчитаны в предположении, что теплоемкость висмута постоянна и равна $3R$ (правило Дюлонга и Пти). На долю потенциальной энергии приходится теплоемкость $3R - 3R/2 = 12.47$ Дж/(моль K).

$d = 9.44$ г/см^3 получаем $u = 1373$ м/с. По данным [26], при 1073 K фактическая скорость ультразвука равна 1509 м/с. Однако в молекулярно-динамическом расчете определяется не адиабатический, а изотермический модуль всестороннего сжатия. С учетом переводного коэффициента 1.156 [26] получаем для висмута адиабатическую скорость звука $1373.1 \times 1.156 = 1587$ м/с в неплохом согласии с опытом (разница 5%).

Дифракционная ПКФ висмута при 1073 K рассчитана по данным [25] упомянутым выше методом наименьших квадратов. Нулевой предел структурного фактора оценен по плотности и сжимаемости жидкости в 0.0198. Малоугловую часть структурного фактора при векторе рассеяния менее 1 Å^{-1} аппроксимировали линейной функцией. На рис. 5 показаны дифракционная и модельная ПКФ жидкого висмута при 1073 K. Несмотря на большую разницу температур подгонки ЕАМ-потенциала (573 K) и МД-эксперимента (1073 K) расхождение между ними сравнительно невелико; невязка составляет 0.063. Эта величина не так уж мала, но она включает в себя и возможные неточности дифракционного эксперимента, которые при 1073 K больше, чем при 573 K.

Для жидкого висмута проведено молекулярно-динамическое моделирование при более высоких температурах с тем же ЕАМ-потенциалом. В табл. 5 приведены результаты, полученные для температур вплоть до 2500 K. Здесь экспериментальных данных для сравнения практически нет. Коэффициент самодиффузии висмута растет при нагревании линейно (с хорошей точностью). Также линейно зависит от температуры плотность жидкости d. Зависимость $d(T)$ описывается уравнением: d, ат/Å^3 = 0.03112 – $3.840 \times 10^{-6}T$. Согласно [41], критическую температуру T_c металла можно оценить приближенно как половину температуры, при которой прямая $d(T)$ пересекается с осью абсцисс. В нашем случае это будет ≅4990 K. Эта оценка немного выше приведенной в [40] (T_c = 3980 K). Поэтому была

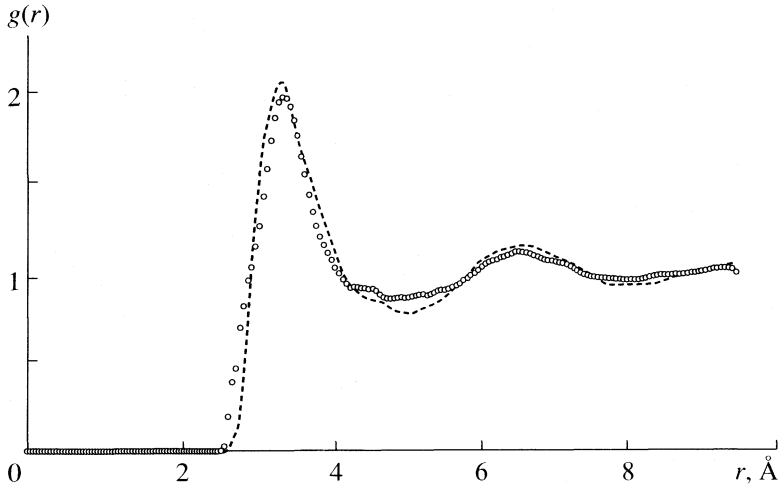


Рис. 5. Парные корреляционные функции жидкого Bi при 1073 K. Штриховая линия – дифракционные данные (расчет по структурному фактору [25]), точки – метод молекулярной динамики с потенциалом ЕАМ.

Таблица 6. Характеристики моделей Bi на изохоре $N/V = 7.496 \times 10^{-3}$ ат/Å^3

T, K	ρ_0	p, ГПа	$\sigma_p^2 \times 10^4$, ГПа^2	$-E$, кДж/моль	C_p, кДж/(моль K)
4050	0.338 ± 0.197	−0.014	3.22	53.348	–
4100	0.342 ± 0.198	−0.003	3.67	53.385	12.2
4150	0.335 ± 0.188	0.004	3.30	52.125	13.2
4200	0.337 ± 0.195	0.172	3.49	51.972	25.4
4225	0.334 ± 0.188	0.0076	4.13	51.053	34.2
4250	0.322 ± 0.173	0.012	4.16	50.271	18.8
4300	0.326 ± 0.176	0.024	2.71	50.015	6.4
4350	0.335 ± 0.194	0.025	3.17	49.648	–

применена процедура, описанная выше для галлия. Построена серия моделей, чьи параметры лежали на прямой "половинного диаметра" и описывались уравнением для плотности: d, ат/Å^3 = 0.01556 – $1.920 \times 10^{-6}T$. Однако этим методом удалось только обнаружить небольшой перегиб зависимости энергии от температуры вблизи 4200 K. При этом плотность равнялась $7.496 \times \times 10^{-3}$ ат/Å^3.

Для уточнения критических параметров висмута построена следующая серия моделей при постоянной плотности 7.496×10^{-3} ат/Å^3 и при температурах от 4000 до 4400 K с шагом в 25 K. Максимума дисперсии давления обнаружить не удалось, так как само давление вдоль этой изохоры было меньше 0.025 ГПа, а дисперсия не превышала 4.2×10^{-4} ГПа^2. Однако удалось обнаружить максимум теплоемкости C_v при ≈ 4225 K (см. табл. 6), отвечающий за прохождение через критическую точку. Критические параметры висмута таковы: T_c = 4225 K, V_c = 80.34 см^3/моль (соответственно, плотность 2.60 г/см^3), p_c = 0.0076 ГПа, $Z_c = p_cV_c/RT_c$ = = 0.0174. Последняя цифра может быть сильно заниженной, так как среднее давление системы (само по себе очень маленькое) определяется с большой ошибкой.

Предложенное в [41] значение критической температуры висмута T_c = 3780 K получено на основе закона соответственных состояний; оно заметно отличается от рассчитанного выше (4225 K). Критическая плотность висмута оценена в [41] в 3.07 г/см^3, что также существенно отличается от расчета методом EAM.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные выше результаты показывают, что выражения (7) для функций, конструирующих EAM-потенциал, адекватно описывают поведение жидких галлия и висмута в широком интервале температур и плотностей. Метод EAM имеет предсказательную силу и позволяет рассчитывать свойства жидкого металла по сравнительно небольшому набору экспериментальных данных, относящихся к температуре плавления. Использование дифракционных данных вблизи температуры плавления позволяет предсказывать поведение ПКФ при перегревах на сотни и более градусов.

Подгонка параметров EAM-потенциала при выборе выражений (7) сильно облегчается. Параметр a_1 определяется значением потенциальной энергии, параметр a_2 определяется модулем всестороннего сжатия, а параметр a_3 можно подогнать по коэффициенту теплового расширения. Однако точность EAM-потенциала обеспечивается близостью значений ρ атомов к $\rho_0 = 1$. При сильных изменениях плотности эта адекватность может нарушаться. При низких плотностях средняя электронная плотность ρ сильно уменьшается (см. таблицы 2, 3, 5, 6) и принятая форма функции $\Phi(\rho)$ (7) может оказаться недостаточно корректной. Наоборот, при сильном сжатии металла величина ρ может увеличиться настолько, что разложение в ряд (7) понадобится уточнить введением добавочных членов.

Другое ограничение приведенной методики связано с тем, что при повышении температуры межчастичные расстояния уменьшаются и попадают в область расстояний, которые не встречаются при более низкой температуре. Поэтому для этих расстояний межчастичный потенциал должен быть уточнен.

Эти ограничения оказываются менее существенными при моделировании жидких металлов в области высоких давлений и не слишком высоких температур. Для проверки методики мы провели такое моделирование для жидкого Ga при 500 K и жидкого Bi при 1073 K при давлениях до ~33 ГПа. Параметры EAM-потенциалов описаны выше. Моделирование вели в режиме поддержания заданных объема и температуры. Результаты приведены в табл. 7. Можно видеть, что с ростом плотности значения ρ_0 постепенно возрастают. При этом растет и давление системы. Справедливость разложения в ряд (7) можно было бы прове-

Таблица 7. Расчетные свойства галлия при 500 K и висмута при 1073 K, полученные методом МД с EAM-потенциалом

N/V, ат/Å^3	ρ_0	p, ГПа	$-U_{пот}$, кДж/моль	$D \times 10^5$, см^2/с
Ga (500 K)				
0.05135	0.976 ± 0.060	−0.019	258.0	3.44
0.05462	1.067 ± 0.054	3.41	258.1	2.47
0.05803	1.163 ± 0.050	9.16	256.9	1.52
0.06163	1.267 ± 0.044	18.4	251.4	0.615
0.06559	1.385 ± 0.041	33.8	239.3	0.245
Bi (1073 K)				
0.02905	0.954 ± 0.105	−0.0017	164.5	8.90
0.03071	1.113 ± 0.089	3.33	166.6	6.39
0.03263	1.203 ± 0.079	6.72	164.3	5.33
0.03471	1.310 ± 0.075	12.2	157.7	4.08
0.03687	1.422 ± 0.070	20.5	145.1	3.00
0.03923	1.550 ± 0.063	33.4	123.1	1.87

рить, имея хотя бы одно известное значение давления в этой области плотностей. В случае галлия коэффициент самодиффузии убывает с ростом плотности почти линейно (см. рис. 6) и достигает значений, уже не характерных для жидкого металла (~10^{-6} см^2/с). Линейность этой зависимости указывает на то, что понятие активационного объема для таких систем не имеет смысла. В случае висмута коэффициент самодиффузии не снижается ниже обычного порядка величины (~10^{-5} см^2/с) из-за гораздо более высокой температуры опытов, а зависимость его от плотности также близка к линейной.

Интересно, что у обоих жидких металлов повышение давления до 33 ГПа не приводит к заметному уменьшению минимального межчастичного расстояния (2.15–2.20 Å при всех плотностях для галлия и 2.50 Å для висмута). Поэтому при работе в области высоких давлений не следует ожидать появления ложных особенностей расчетной ПКФ на малых расстояниях.

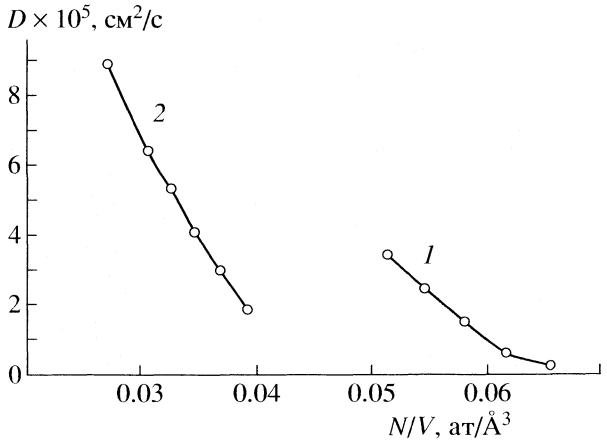


Рис. 6. Зависимости коэффициентов самодиффузии от плотности: *1* – Ga при 500 K, *2* – Bi при 1073 K.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Finnis M.W., Sinclair J.E.* // Phil. Mag. A. 1984. V. 50. P. 45.
2. *Daw M.S., Baskes M.I.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 12. P. 6443.
3. *Foiles S.M.* // Ibid. B. 1985. V. 32. P. 7685.
4. *Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S.* // Ibid. B. 1986. V. 33. P. 7983.
5. *Oh D.J., Johnson R.A.* // J. Mater. Res. 1986. V. 3. P. 471.
6. *Ackland G.J., Tichy G., Vitek V., Sinclair M.W.* // Phil. Mag. A. 1987. V. 56. P. 735.
7. *Ercolessi F., Parrinello M., Tosatti E.* // Ibid. 1988. V. 58. P. 213.
8. *Johnson R.A.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 8. P. 3924.
9. *Ackland G.J., Vitek V.* // Ibid. B. 1989. V. 41. P. 10324.
10. *Baskes M.I.* // Ibid. B. 1992. V. 46. P. 2727.
11. *Dimitrov V.I.* // Phys. stat. sol. (b). 1996. V. 196. P. 145.
12. *Doyama M., Kogure Y.* // Computational Materials Science. 1999. V. 14. P. 80.
13. *Holzman L.M., Adams J.B., Foiles S.M., Hitchon W.N.G.* // J. Mater. Res. 1991. V. 6. № 2. P. 298.
14. *Foiles S.M., Adams J.B.* // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. P. 5909.
15. *Sadigh B., Grimvall G.* // Ibid. 1996. V. 54. P. 15742.
16. *Bhuiyan G.M., Rahman A., Khaleque M.A. et al.* // J. of Non-Crystalline Solids. 1999. V. 250–252. P. 45.
17. *Alemany M.M.G., Calleja M., Rey C. et al.* // J. Non-Crystalline Solids. 1999. V. 250–252. P. 53.
18. *Mendelev M.I., Srolovitz D.J.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 014205.
19. *Mendelev M.I., Han S., Srolovitz D.J. et al.* // Phil. Mag. A. 2003. V. 83. P. 3977.
20. *Landa A., Wynblatt P., Siegel D.J. et al.* // Acta Mater. 2000. V. 48. P. 1753.
21. *Hoyt J.J., Garvin J.W., Webb E.B. III, Asta M.* // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2003. V. 11. P. 287.
22. *Foiles S.M.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 3409.
23. *Liu X.-Y., Ercolessi F., Adams J.B.* // Ibid. 2004. V. 12. P. 665.
24. *Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г. и др.* Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / Под ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965.
25. *Waseda Y.* The Structure of Non-crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids. N.Y.: McGraw-Hill, 1980. 325 p.
26. *Филиппов С.И., Казаков Н.Б., Пронин Л.А.* // Изв. Вузов. Черная металлургия. 1966. № 3. С. 8.
27. *Baskes M.I., Chen S.P., Cherne F.J.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 104107.

28. *Cherne F.J., Baskes M.I., Germann T.C. et al.* // See http://www.thp.uni-duisburg.de/~kai/ EOSliqGa.pdf
29. *Yan M., Sob M., Luzzi D.E. et al.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 5571.
30. *Landa A., Wynblatt P., Girshick A. et al.* // Acta Mater. 1998. V. 46. № 9. P. 3027.
31. *Ackland G.J., Bacon D.J., Calder A.F., Harry T.* // Phil. Mag. A. 1997. V. 75. P. 713.
32. *Zhang Q., Lai W.S., Liu B.X.* // J. Non-Crystalline Solids. 2000. V. 261. P. 137.
33. *Schommers W.* // Phys. Rev. A. 1983. V. 28. P. 3599.
34. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С.* // // ТВТ. 2002. Т. 40. № 1. С. 129.
35. *Narten A.H.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 1185.
36. *Белащенко Д.К.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 3. С. 400.
37. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2.
38. *Белащенко Д.К., Гинзбург А.С.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 885.
39. *Petit J., Nachtrieb N.H.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 1027.
40. *Мартынюк М.М.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 19.
41. *Мартынюк М.М.* // Там же. 1984. Т. 58. № 8. С. 1896.
42. *Rothman S.J., HAll L.D.* // J. Metals. 1956. V. 8. P. 1580.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 616–621

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.31:536:541.22

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛАБОСВЯЗАННОГО КИСЛОРОДА И ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ В $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2006 г. И. А. Леонидов, М. В. Патракеев, В. Л. Кожевников

Российская академия наук, Уральское отделение,
Институт химии твердого тела, Екатеринбург
E-mail: leonidov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 05.05.2005 г.

Измерены содержание кислорода, электропроводность и термо-ЭДС в феррите $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ в интервале парциальных давлений кислорода 10^{-4} – 0.5 атм при 650–950°C. Определены парциальные мольные термодинамические функции слабосвязанного кислорода в структуре оксида. Установлено, что лабильные ионы кислорода являются ансамблем слабо взаимодействующих частиц. Показано, что доминирующими носителями заряда в условиях эксперимента являются электронные дырки. Анализ проводимости выполнен с использованием результатов измерения содержания кислорода. Определена концентрация, а также энергия активации и величина подвижности носителей заряда. Показано, что полученные результаты могут быть удовлетворительно интерпретированы в рамках поляронной модели электропереноса при учете реакции зарядового диспропорционирования ионов железа $2Fe^{4+} = Fe^{3+} + Fe^{5+}$.

Слоевой перовскит $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ при повышенных температурах имеет довольно значительную кислородно-ионную проводимость на фоне доминирующей электронной проводимости [1]. Кристаллическая структура этого феррита [2] состоит из двойных перовскитных слоев $Sr_2Fe_2O_{5+\delta}$, с переменным содержанием кислорода, разделенных диэлектрическими блоками SrO со структурой каменной соли (рис. 1), что обеспечивает повышенную стабильность соединения при восстановлении [3]. Изменение содержания кислорода в этом феррите в интервале $0 \le \delta \le 1$ при вариациях термодинамических параметров окружающей газовой фазы приводит к изменению заселенности структурных позиций O3 [2]. В других кристаллографически неэквивалентных кислородных узлах возможно появление лишь отдельных вакансий в крайне незначительном количестве. Ранее нами показано [1, 3], что в восстановительных условиях ($10^{-20} \le p_{O_2} \le 10^{-6}$ атм, $700 \le t \le 1000$°C), когда содержание кислорода в феррите остается практически неизменным, $\delta \approx 0$, ионно-электронный перенос в данном оксиде определяется в основном температурным фактором. Цель настоящей работы – изучение термодинамических свойств слабосвязанного кислорода и электронного транспорта в $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ в противоположном пределе, в окислительных условиях ($10^{-4} \le p_{O_2} \le 0.5$ атм, $650 \le t \le 950$°C), где изменение кислородной стехиометрии в достаточно широких пределах $0.05 \le \delta \le 0.45$ может быть достигнуто относительно простыми экспериментальными методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Феррит стронция $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ синтезировали твердофазным методом из оксида Fe_2O_3 и карбоната $SrCO_3$ квалификации "ос.ч." Необходимые навески исходных реагентов смешивали в яшмовой ступке, после чего полученную шихту обжигали на воздухе при температурах от 900 до 1300°C с несколькими промежуточными перетираниями. Общее время синтеза составило ~80 ч. Контроль фазового состава осуществляли методом порошковой рентгеновской дифракции в CuK_α-излучении. Полученный однофазный образец $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ имел тетрагональную структуру [2] с параметрами элементарной ячейки a = 3.866 Å, c = 20.152 Å. Далее из порошка феррита прессовали диски диаметром 20 и толщиной 2 мм. Диски спекали в течение 10 ч при 1350°C до плотности не менее 90% от теоретической. Из полученной керамики были выпилены бруски 2 × 2 × 15 мм для электрофизических измерений. Измерение электропроводности четырехзондовым методом на постоянном токе и термоэдс осуществляли одновременно на двух образцах с платиновыми контактами. Образец для измерения термо-ЭДС располагался вдоль естественного температурного градиента печи, так что разность температур на краях образца составляла 20–25°C. Образец для измерения проводимости располагался перпенди-

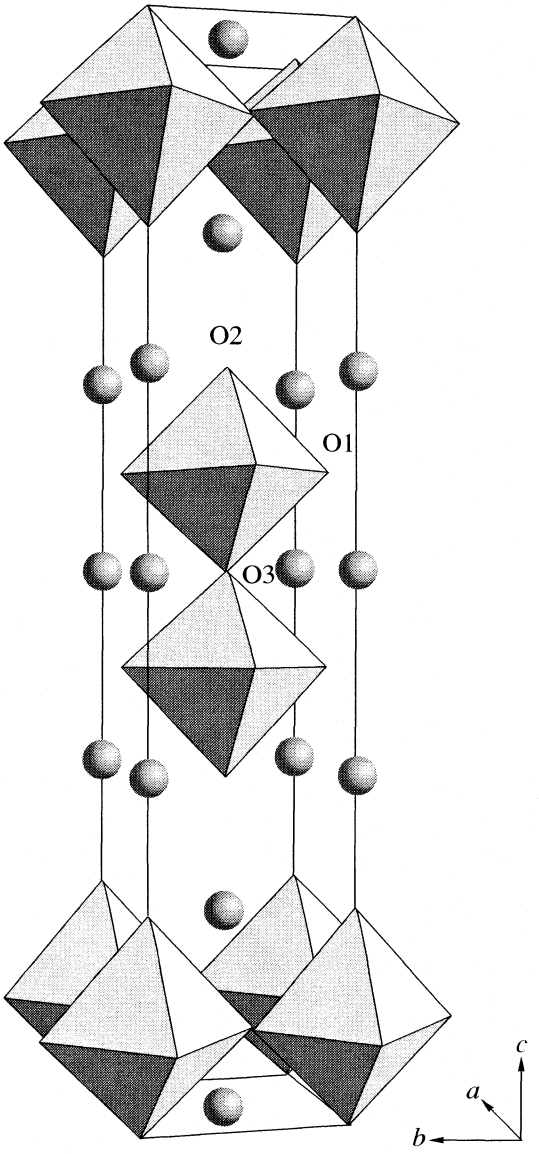


Рис. 1. Элементарная ячейка $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$. Ионы железа и кислорода расположены в центре и углах октаэдров, соответственно, ионы стронция представлены в виде шаров.

кулярно первому образцу в изотермической плоскости печи.

Процесс измерений осуществлялся в ячейке, позволяющей изменять и независимо контролировать парциальное давление кислорода над образцами при помощи электрохимического кислородного насоса и датчика из стабилизированного диоксида циркония. Для получения абсолютных значений результаты измерений термо-ЭДС корректировались с учетом вклада платиновых контактов [4]. Дополнительные подробности техники измерений электрофизических характеристик приведены в работе [5]. Измерение содержания кислорода в оксиде в зависимости от парциального

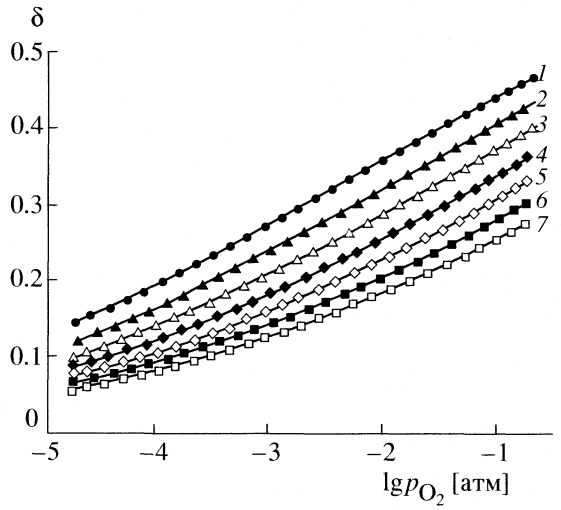


Рис. 2. Изотермы содержания кислорода в $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе при 650 (*1*), 700 (*2*), 750 (*3*), 800 (*4*), 850 (*5*), 900 (*6*), 950°C (*7*).

давления кислорода в газовой фазе и температуры выполняли методом кулонометрического титрования, описанным ранее [6]. Абсолютное содержание кислорода $\delta = 0.73$ в синтезированном оксиде $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ определено методом хроматометрического титрования. Затем при помощи термоанализатора Setaram TG-DTA-92 было дополнительно определено содержание кислорода при 950°C на воздухе. Полученное при $p_{O_2} = 0.21$ атм и 950°C значение индекса стехиометрии $\delta = 0.24$ далее использовали в качестве справочной точки для привязки результатов кулонометрии. Для измерения электрических параметров во всех экспериментах использовали высокоточный вольтметр Solartron 7081 и сканер каналов Solartron 7010. В качестве источника тока в экспериментах по кулонометрическому титрованию использовался электрохимический интерфейс Solartron 1286.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термодинамика слабосвязанного кислорода. Экспериментально определенные изотермы $\delta(\lg p_{O_2})$ приведены на рис. 2. Полученные данные позволяют рассчитать химический потенциал кислорода в феррите относительно стандартного состояния в газовой фазе

$$\Delta\mu_O(\delta, T) = \frac{1}{2} RT \ln p_{O_2}, \qquad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Расчеты показывают, что функция $\Delta\mu_O(\delta, T)$ при фиксированных значениях δ линейно зависит от температуры. Следовательно,

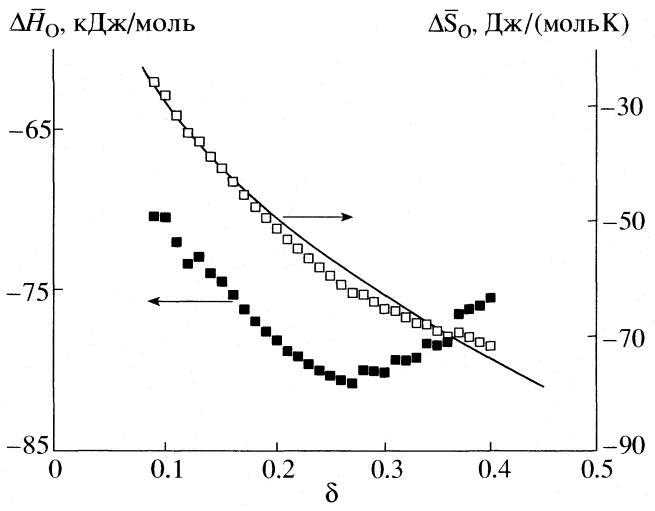


Рис. 3. Парциальные мольные энтальпия и энтропия в $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ в зависимости от содержания слабосвязанного кислорода. Линия – расчет $\Delta\bar{S}_O$ по уравнению (5) при $\Delta\bar{S}^\circ_{ox} = -84$ кДж/(моль K).

парциальную мольную энтальпию $\Delta\bar{H}_O(\delta)$ и энтропию $\Delta\bar{S}_O(\delta)$ слабосвязанного кислорода в $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ можно определить, используя известное соотношение

$$\Delta\mu_O(\delta, T) = \Delta\bar{H}_O(\delta) - T\Delta\bar{S}_O(\delta). \quad (2)$$

Результаты приведены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что изменения энтальпии с содержанием кислорода невелики и не превышают 10% от средней величины при варьировании состава в широких пределах. Это показывает, что лабильные ионы кислорода в структуре $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ являются ансамблем слабо взаимодействующих частиц. Некоторое понижение $\Delta\bar{H}_O(\delta)$ на участке $0.10 \le \delta \le 0.25$ можно объяснить тем, что при заполнении позиций O3 происходит уменьшение объема элементарной ячейки [2], вследствие чего усиливается кулоновское притяжение лабильных ионов кислорода и ионов железа, формирующих жесткий структурный каркас соединения, и, соответственно, увеличивается энергия связи лабильных ионов кислорода с кристаллической решеткой. Дальнейшая интеркаляция кислорода приводит к нарастанию кулоновского отталкивания между одноименно заряженными ионами кислорода, уменьшению энергии связи с решеткой, и, следовательно, и парциальной энтальпии в области $\delta > 0.25$. Такое поведение является типичным для перовскитоподобных оксидов с широкой областью гомогенности по кислороду [7, 8].

С учетом наличия вакансий V_O в позициях O3 реакция интеркаляции кислорода в кристаллическую решетку оксида может быть представлена следующим образом:

$$\frac{1}{2}O_2 + V_O + 2Fe^{3+} = O^{2-} + 2Fe^{4+}. \quad (3)$$

Изменение конфигурационной энтропии ΔS_O может быть выражено через концентрации частиц, участвующих в реакции (3), в соответствии с уравнением

$$\Delta S_O = R\ln\left(\frac{[V_O][Fe^{3+}]^2}{[O^{2-}][Fe^{4+}]^2}\right). \quad (4)$$

Фигурирующие в соотношении (4) концентрации связаны с параметром δ как $[V_O] = 1 - \delta$, $[O^{2-}] = \delta$, $[Fe^{3+}] = 2 - 2\delta$ и $[Fe^{4+}] = 2\delta$. Следовательно, парциальная мольная энтропия будет зависеть от δ как:

$$\Delta\bar{S}_O = R\ln\left(\frac{(1-\delta)(2-2\delta)^2}{\delta(2\delta)^2}\right) + \Delta S^\circ_{ox}, \quad (5)$$

где ΔS°_{ox} – энтропия реакции (3).

Как видно из рис. 3, выражение (5) вполне удовлетворительно описывает экспериментально полученную функциональную зависимость парциальной энтропии от параметра нестехиометрии. Таким образом, концентрационная зависимость энтропии дает дополнительное подтверждение тому, что ансамбль интеркалированных ионов кислорода в $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ может быть описан, как газ слабо взаимодействующих частиц.

Проводимость и термо-ЭДС. На рис. 4 приведены результаты измерений электропроводности (σ) и термо-ЭДС (α) в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе. Уменьшение величины σ с понижением давления кислорода и положительные значения α показывают, что доминирующими носителями заряда в исследованных пределах T и p_{O_2} являются электронные дырки. Следует заметить, что число переноса по ионам кислорода в $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ не превышает 1% даже при давлениях, соответствующих нижней границе ($p_{O_2} = 10^{-5}$ атм) экспериментального диапазона настоящей работы, а носители *n*-типа начинают давать заметный вклад в проводимость лишь при еще более низких давлениях $p_{O_2} < 10^{-10}$ атм [3]. Можно поэтому утверждать, что результаты на рис. 4 практически соответствуют значениям дырочной проводимости и термо-ЭДС. С учетом данных по содержанию кислорода на рис. 2 экспериментальные результаты на рис. 4 можно представить в виде изотермических зависимостей от концентрации интеркалированного кислорода δ (рис. 5). Видно, что основные изменения электри-

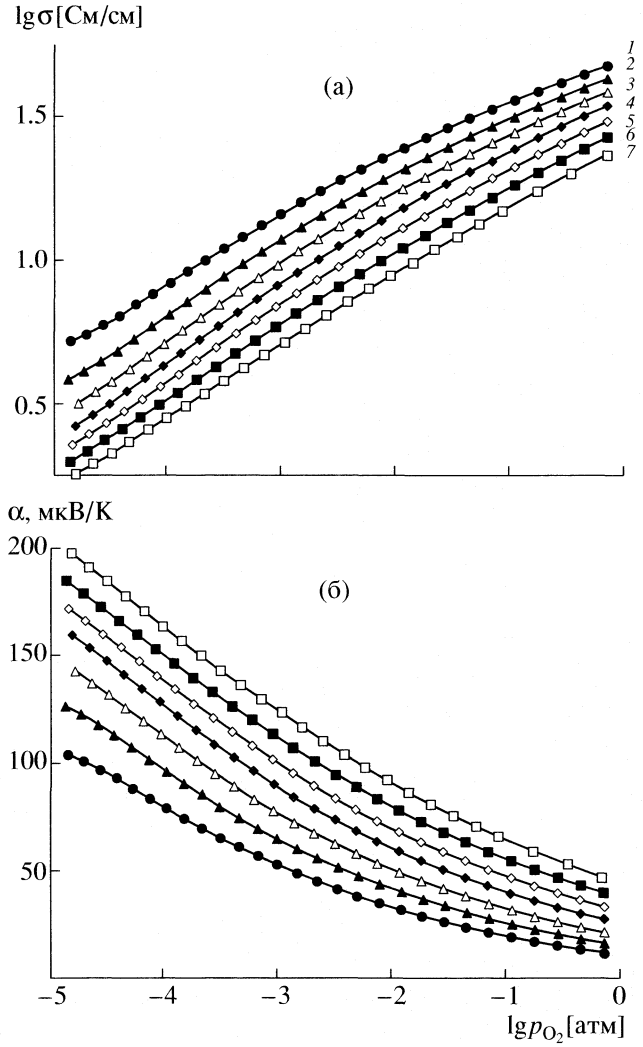


Рис. 4. Изотермы логарифма проводимости (а) и термоэдс (б) в $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода. Обозначения см. рис. 2.

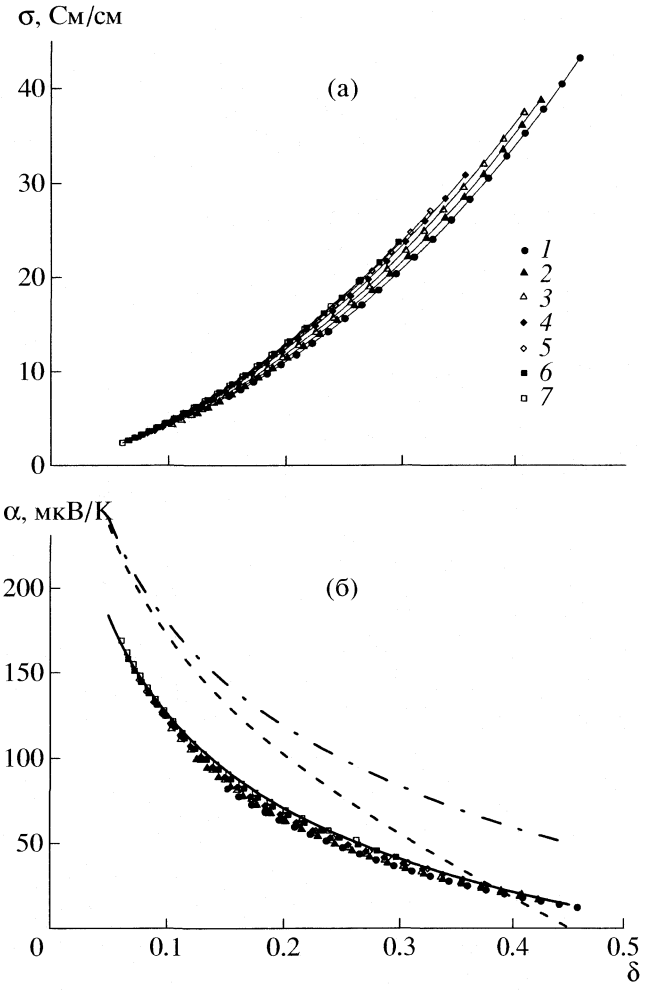


Рис. 5. Изотермы проводимости (а) и термо-ЭДС (б) в $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ в зависимости от содержания кислорода в оксиде. Штриховая линия соответствует уравнению (7); штрихпунктирная – уравнению (9) с $l = 0.8$, сплошная линия – уравнению (10). Обозначения см. рис. 2.

ческих свойств в первую очередь обусловлены вариациями состава по кислороду, тогда как при $\delta =$ = const наблюдается лишь слабая зависимость активационного типа для электропроводности, а термо-ЭДС вообще является практически температурно-независимой. Данное поведение σ и α является типичным при поляронном механизме проводимости.

Таким образом, дырочные носители заряда в $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ являются достаточно хорошо оформленными локальными образованиями с прыжковым характером передвижения по кристаллической решетке. Это утверждение соответствует неявной посылке, выраженной уравнением (2), где по существу уже было сделано предположение о применимости приближения локализованных зарядов для описания термодинамики $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$.

Термо-ЭДС для газа слабо взаимодействующих поляронов p-типа [9], с учетом фактора спинового вырождения β, может быть представлена как

$$\alpha = \frac{k}{e}\ln\left(\frac{1}{\beta}\frac{N_p}{p}\right), \qquad (6)$$

где k и e – константа Больцмана и абсолютная величина элементарного заряда, а символы p и N_p обозначают соответственно число электронных дырок и эффективную плотность состояний, т.е. число позиций доступных для прыжков дырок. В картине локализованных зарядов естественно отождествить p с концентрацией ионов $[Fe^{4+}]$, или в расчете на формульную единицу $p = 2\delta$. Кроме того, исходя из простейшего предположения об одинаковой доступности всех ионов Fe^{3+} для прыжков дырок, эффективную плотность доступных

состояний можно представить, как $N_p = [Fe^{3+}]$, или $N_p = 2 - 2\delta$. В результате формула (6) приобретает вид

$$\alpha = \frac{k}{e}\ln\left(\frac{12-2\delta}{\beta\ 2\delta}\right). \quad (7)$$

Фактор спинового вырождения следует принять равным 6/5, полагая, что ионы железа находятся в высокоспиновом состоянии, которое характерно для перовскитоподобных оксидов переходных металлов при повышенных температурах [10]. Рассчитанные значения представлены на рис. 5б штриховой линией. Видно, что термо-ЭДС, полученная согласно модели (7), значительно расходится с экспериментальными результатами при $\delta > 0.3$. Например, при $\delta = 0.46$ значение α, согласно (7), становится отрицательным, тогда как в действительности $\alpha > 0$. Кроме того, слишком быстро уменьшаются расчетные значения α с ростом δ.

Частично эти отклонения могут быть связаны с реакцией зарядового диспропорционирования ионов Fe^{4+} в $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ [11, 12]

$$2Fe^{4+} = Fe^{3+} + Fe^{5+}. \quad (8)$$

При наличии такого процесса средняя степень окисления ионов железа остается неизменной, однако количество дырок и доступных для них позиций изменяется. Вводя параметр диспропорционирования γ, концентрации зарядовых состояний железа можно выразить, как $[Fe^{5+}] = \gamma\delta$, $[Fe^{4+}] = 2\delta - 2\gamma\delta$ и $[Fe^{3+}] = 2 - 2\delta + \gamma\delta$, а выражение (7) переходит в

$$\alpha = \frac{k}{e}\ln\left(\frac{12-2\delta+\gamma\delta}{\beta\ 2\delta-2\gamma\delta}\right). \quad (9)$$

Рост концентрации интеркалированного кислорода приводит к увеличению числа возможных путей для перескоков дырок и, следовательно, должен способствовать увеличению параметра γ. Простейшее предположение о пропорциональной зависимости $\gamma = l\delta$ приводит к весьма точному совпадению формы расчетной и экспериментальной кривых $\alpha(\delta)$ при $l = 0.8$ (рис. 5). Тем не менее, абсолютные расчетные значения термоэдс примерно на 50 мкВ/К превышают измеренные.

Данные расхождения трудно понять, поскольку структура выражения (6) следует из весьма общих принципов [13]. Следует, однако, заметить, что в специфическом случае нестехиометрических оксидных соединений интеркалированный кислород выступает не только в роли акцептора, но и регулярного элемента кристаллической структуры, наличие которого открывает возможность перескока дырки по соответствующей связи металл–кислород, а отсутствие (т.е. наличие вакансии), наоборот, блокирует транспорт дырочных носителей. Кроме того, для перовскитоподобных оксидов 3*d*-переходных металлов характерна значительная 3*d*-2*p*-гибридизация и частичный перенос электронной дырки с 3*d*-металла на кислородные лиганды. Следует предполагать поэтому, что в результате совокупности указанных явлений зависимость эффективной плотности состояний от индекса кислородной стехиометрии может существенно отличаться от вида, использованного в уравнениях (7) или (9). Таким образом, для корректной оценки концентрации подвижных дырок формулу (6) необходимо рассматривать, как феноменологическое соотношение, где эффективную плотность состояний N_p и параметр диспропорционирования l можно определить путем сравнения с экспериментальными данными. Исходя из этого, в качестве функции цели мы попытались использовать основное уравнение для термо-ЭДС в виде

$$\alpha = \frac{k}{e}\ln\left(\frac{1}{\beta}\frac{N_p}{2\delta(1-l\delta)}\right). \quad (10)$$

Практически идеальное совпадение расчетных и экспериментальных данных во всем доступном диапазоне кислородной стехиометрии оказывается возможным при постоянной, не зависящей от стехиометрии, эффективной плотности $N_p = 1$ и вполне разумном значении $l = 0.5$ (рис. 5). Незначительное возрастание экспериментальных значений термо-ЭДС с температурой, которое можно видеть на рис. 5, в рамках данной модели получает естественное объяснение, как следствие небольшого увеличения параметра диспропорционирования с температурой. Альтернативным подходом к объяснению относительно медленного уменьшения термо-ЭДС с ростом δ является предположение о возникновении конечной плотности делокализованных состояний на уровне Ферми, или фазовой сепарации и образовании микродоменов с квазиметаллическим типом проводимости [14] с увеличением содержания кислорода. В этом случае соответствующее нарастание металлических свойств должно сопровождаться изменением характера температурной зависимости проводимости при $\delta \longrightarrow 1$ с полупроводникового типа на металлический, чего, однако, не наблюдается (рис. 5а). Таким образом, электронный транспорт в $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ во всем диапазоне содержаний кислорода связан с движением электронных носителей типа поляронов малого радиуса. Следует, тем не менее, подчеркнуть, что вопрос о физической причине "жесткого" поведения эффективной плотности состояний в $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ при вариациях содержания кислорода остается открытым и требует дальнейшего изучения.

Оценку подвижности дырок можно сделать, используя известное соотношение

$$\mu = \sigma/N_V ep, \quad (11)$$

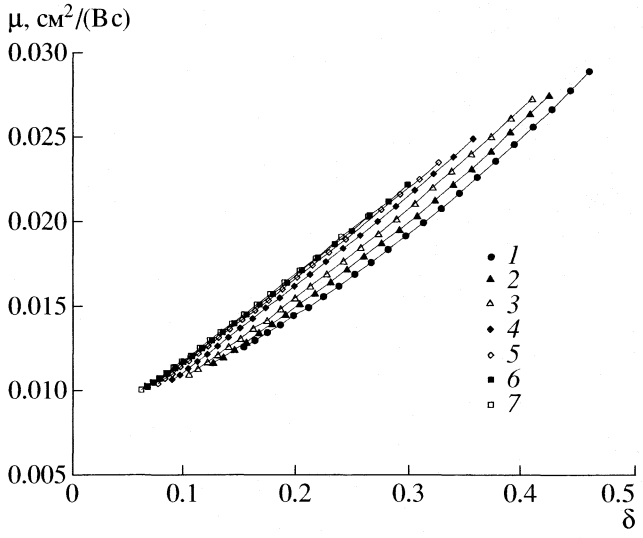


Рис. 6. Изотермы подвижности дырок в $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ в зависимости от содержания кислорода. Обозначения см. рис. 2.

где N_V обозначает число формульных единиц в 1 см^3, найденное из структурных данных. При расчете числа носителей заряда p в формульной единице учитывалось диспропорционирование части ионов Fe^{4+}: $p = [Fe^{4+}] = 2\delta(1 - l\delta)$, где $l = 0.5$. Результаты представлены на рис. 6. В изученных диапазонах температуры и содержания кислорода абсолютные значения находятся в интервале 0.01–0.03 см^2/(В с). Расчет энергии миграции дырок из аррениусовской зависимости подвижности дает 0.15 эВ. Полученные параметры являются типичными для систем с поляронным типом проводимости. Некоторый рост подвижности с увеличением параметра δ в $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ скорее всего обусловлен увеличением концентрации цепочек Fe^{4+}–O–Fe^{3+}, по которым осуществляется электронный транспорт, и уменьшением среднего расстояния между ионами кислорода и железа, т.е. облегчением прыжков дырок, вследствие сжатия решетки вдоль оси a [2]. В заключение следует заметить, что хотя зарядовое диспропорционирование и играет определенную роль при образовании дырок, учет этого процесса незначительно влияет на сделанные оценки энтропии, вследствие логарифмического характера этой функции.

При подготовке настоящей статьи в печать нам стало известно о статье L. Mogni et al. "High temperature thermodynamics and transport properties of the $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ mixed conductor", готовящейся к публикации в журнале J. Solid State Chemistry, авторы которой пришли к аналогичным выводам о поляронном механизме проводимости в $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32948а), программы NATO SfP (код проекта № 978002) и целевой программы РАН № 26.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shilova Y.A., Patrakeev M.V., Mitberg E.B. et al.* // J. Solid State Chem. 2002. V. 168. P. 275.
2. *Dann S.E., Weller M.T., Currie D.B.* // Ibid. 1992. V. 97. P. 179.
3. *Patrakeev M.V., Leonidov I.A., Kozhevnikov V.L., Kharton V.V.* // Solid State Science. 2004. V. 6. P. 907.
4. *Cusak N., Kendall P.* // Proc. Phys. Soc. 1958. V. 72. P. 898.
5. *Patrakeev M.V., Mitberg E.B., Lakhtin A.A. et al.* // J. Solid State Chem. 2002. V. 167. P. 203.
6. *Patrakeev M.V., Mitberg E.B., Lakhtin A.A. et al.* // Ionics. 1998. V. 4. P. 191.
7. *Meuffels P., Naeven R., Wenzl H.* // Physica C. 1989. V. 161. P. 539.
8. *Patrakeev M.V., Shilova J.A., Mitberg E.B. et al.* // Proc. NATO Advanced Study Institute on New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage. Eds. Kluwer Academic Publishe, 2002. P. 565.
9. *Doumerc J.P.* // J. Solid State Chem. 1994. V. 110. P. 419.
10. *Goodenough J.B., Zhou J.-S.* // Chem. Mater. 1998. V. 10. № 10. P. 2980.
11. *Adler P.* // J. Solid State Chem. 1997. V. 130. P. 129.
12. *Veith G.M., Chen R., Popov G. et al.* // Ibid. 2002. V. 166. P. 292.
13. *Chaikin P.M., Beni G.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 647.
14. *Mirmelstein A., Bobrovskii V., Golosova N., Furrer F.* // J. Supercond.: Incorporating Novel Magnetism. 2002. V. 15. P. 367.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 622–627

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ln_2BaO_4 (Ln = Sm, Dy, Ho)

© 2006 г. И. А. Успенская*, З. С. Ваховская*, М. М. Ефремова*, М. Л. Ковба*, А. Л. Емелина*, Ж. В. Доброхотова, Ю. В. Горюшкина*, Л. А. Тифлова*, А. А. Попова*, А. С. Монаенкова***

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*
***Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва*

Поступила в редакцию 13.09.2005 г.

Термодинамические свойства фаз Ln_2BaO_4 (Ln = Dy, Ho, Sm) исследованы методами электродвижущих сил с фтор-ионным электролитом (890–1180 K), калориметрии растворения в 1.07 н. соляной кислоте при 298.15 K и дифференциальной сканирующей калориметрии (298–860 K). Проведена совместная обработка полученных данных, рассчитаны значения термодинамических функций изученных соединений в интервале от 298 до 1200 K.

Один из основных этапов формирования локальной базы данных по расчетам равновесий в системах, составляющих основу функциональных керамик, – получение набора согласованных термодинамических функций для всех фаз этих систем. Термодинамические характеристики фаз, образующихся в системах $BaO–Ln_2O_3$, представляют интерес для оценки устойчивости соединений, принадлежащих к двум классам функциональных материалов – с эффектами высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) и колоссального магнетосопротивления (КМС). Цель настоящей работы – получение набора согласованных термодинамических функций Ln_2BaO_4 (Ln = Dy, Ho, Sm) в широком интервале температур.

Информация о термодинамических свойствах фаз Ln_2BaO_4 (Ln = Dy, Ho, Sm) в литературе ограничена. В [1] энергии Гиббса образования Ln_2BaO_4 (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd) определялись методом ЭДС с фтор-ионным электролитом, в [2] тот же метод был использован для нахождения зависимостей $\Delta_f G^\circ = f(T)$ различных фаз в системе Sm–Ba–Cu–O, в том числе и Sm_2BaO_4. В обеих работах использовались практически одинаковые электрохимические ячейки

$$(-)Pt, O_2|Ln_2O_3, Ln_2BaO_4, BaF_2|F^-|BaZrO_3, ZrO_2, BaF_2|O_2, Pt(+), \quad (I)$$

различались только парциальные давления кислорода (0.21 атм в [1] и 1 атм – в [2]). Так как кислород не участвует в суммарной потенциалобразующей реакции

$$ZrO_2 + Ln_2BaO_4 = BaZrO_3 + Ln_2O_3,$$

следовало ожидать, что результаты измерений будут близки, однако, ЭДС значительно отличались. Так, для Sm_2BaO_4:

$$E \pm 1 \text{ мВ} = -492 + 0.5634T, \quad 958–1177 \text{ K [1]},$$

$$E \pm 0.6 \text{ мВ} = 22.71 + 0.0357T, \quad 890–1140 \text{ K [2]}.$$

Такое различие обусловлено, по-видимому, неудачным выбором электрода сравнения. В работе [3] было показано, что при использовании электродной смеси $BaZrO + ZrO_2$ воспроизводимые значения ЭДС удается получить только при температурах выше 1200 K, выходящих за пределы интервала измерений в [1, 2]. Также вызывают сомнение значения энтальпий образования из оксидов фаз Ln_2BaO_4. Для большинства сложных оксидов это величины порядка нескольких десятков кДж/моль, в то время как в [1] и [2] для середины исследованных температурных интервалов получены значения $\Delta_f H_{ox}(Sm_2BaO_4) = -221.9$ и -115.3 кДж/моль соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и анализ образцов. Синтез фаз Ln_2BaO_4 (Ln = Dy, Ho, Sm) и равновесных гетерогенных смесей проводили по керамической технологии. Исходными веществами служили $BaCO_3$ ("ч.д.а.") и Ln_2O_3 (99.99%). Реактивы предварительно прокаливали – $BaCO_3$ при 400°C, а Ln_2O_3 при 900°C, а затем хранили в эксикаторе; $BaCO_3$ и Ln_2O_3 взвешивали с точностью до 0.01 мг. Для синтеза индивидуальных соединений компоненты брали в мо-

лярном соотношении 1 : 1, а для электродных смесей – 1 : 2. Смеси перетирали в агатовой ступке и прессовали в таблетки с последующим прокаливанием на воздухе 48 ч при 950°C, 144 ч при 1150°C и 72 ч при 1400°C. Затем образцы вновь перетирали, прессовали и выдерживали при 1000°C в течение 10 ч в атмосфере кислорода.

Фазовый состав образцов и электродных смесей до и после опытов контролировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) в камере Гинье ($CuK_{\alpha 1}$-излучение) с использованием германия в качестве внутреннего стандарта.

Так как соединения Ln_2BaO_4 при хранении на воздухе становятся более рыхлыми, для проверки содержания карбоната бария в полученных образцах дополнительно проводили термический анализ препаратов. Карбонат бария претерпевает фазовый переход при 1092 K, регистрируя который можно определить количества $BaCO_3$ в образце менее 1 мас. % [4]. Термический анализ образцов проводили на термоанализаторе NETZSCH в интервале температур 1000–1140 K в токе аргона. Примесей $BaCO_3$ в синтезированных фазах не обнаружено.

Электрохимические измерения. Энергии Гиббса образования фаз Ln_2BaO_4 рассчитывали по результатам измерений ЭДС электрохимических элементов

$$(-)Pt, O_2|Ln_2BaO_4, Ln_2O_3, BaF_2|BaF_2|CaO, CaF_2|Pt, O_2(+). \quad (II)$$

Измерения проводили в токе осушенного кислорода. Методика эксперимента аналогична описанной в [3]. В качестве электрода сравнения использовали смесь оксида и фторида кальция, а не более удобную для расчетов $BaO + BaF_2$, так как BaO обладает высокой гигроскопичностью, агрессивен по отношению к платиновым контактам при высоких температурах и образует твердый раствор BaO_{1-x} при проведении опытов в атмосфере кислорода.

Для нахождения коэффициентов в уравнении $E = f(T)$ измеренные пары значений E (мВ), T (K) обрабатывали методом наименьших квадратов. Погрешность экспериментальных результатов характеризовали величиной доверительного интервала вероятности 95%. Получены следующие температурные зависимости ЭДС:

$$E_{Sm} \pm 5.1 \text{ мВ} = (70 \pm 22) + (105 \pm 21) \times 10^{-3} T,$$
$$T = 982\text{–}1084 \text{ K}.$$

$$E_{Dy} \pm 2.8 \text{ мВ} = (63 \pm 20) + (92 \pm 17) \times 10^{-3} T,$$
$$T = 1040\text{–}1170 \text{ K},$$

$$E_{Ho} \pm 5.5 \text{ мВ} = (58 \pm 23) + (93 \pm 22) \times 10^{-3} T,$$
$$T = 1010\text{–}1190 \text{ K}.$$

Рентгенографический анализ электродных смесей после опытов показал неизменность их фазового состава, поэтому суммарные потенциалобразующие реакции (II) могут быть записаны в общем виде

$$CaF_2 + Ln_2BaO_4 \Rightarrow CaO + BaF_2 + Ln_2O_3. \quad (1)$$

Энергия Гиббса потенциалобразующей реакции (1) связана с измеряемыми значениями ЭДС соотношением:

$$\Delta_r G_{(1)} = -2FE_{II}.$$

Для расчета энергии Гиббса обменной реакции

$$CaF_2 + BaO \Rightarrow CaO + BaF_2 \quad (2)$$

использовали данные [5]:

$$\Delta_r G_{(2)} \pm 0.8 \text{ кДж/моль} =$$
$$= -(66.7 \pm 4.0) + (7.0 \pm 2.8) \times 10^{-3} T.$$

Комбинирование реакций (1) и (2) дает реакцию:

$$BaO + Ln_2O_3 \Rightarrow Ln_2BaO_4, \quad (3)$$

для которой получаются следующие температурные зависимости энергии Гиббса образования фаз Ln_2BaO_4 из оксидов:

$$Ln = Sm, \quad \Delta_r G^\circ \pm 1.0 \text{ кДж/моль} = \Delta_f G_{ox} =$$
$$= -(53.2 \pm 8.1) + (27.2 \pm 6.8) \times 10^{-3} T.$$

$$Ln = Dy, \quad \Delta_r G^\circ \pm 0.5 \text{ кДж/моль} = \Delta_f G_{ox} =$$
$$= -(54.5 \pm 7.9) + (24.8 \pm 6.1) \times 10^{-3} T,$$

$$Ln = Ho, \quad \Delta_r G^\circ \pm 1.1 \text{ кДж/моль} = \Delta_f G_{ox} =$$
$$= -(55.5 \pm 8.4) + (24.9 \pm 7.0) \times 10^{-3} T.$$

Определение энтальпий образования Ln_2BaO_4 (Ln = Dy, Ho, Sm) из оксидов методом калориметрии растворения. В настоящей работе энтальпии образования фаз Ln_2BaO_4 (Ln = Dy, Ho, Sm) получены методом калориметрии растворения на основе экспериментальных данных по энтальпиям реакций указанных фаз с 1.07 н. соляной кислотой. Измерения энтальпий реакций проводили в герметичном качающемся калориметре с изо-

Таблица 1. Результаты измерения энтальпий реакций Ln_2BaO_4 (Ln = Sm, Dy, Ho) с 1.07 н. соляной кислотой при 298.15 K (кДж/моль)

ΔR, Ом	g, г	Q, Дж	$-\Delta_r H$
	Sm_2BaO_4		
0.34473	0.09350	118.78	637.79
0.32582	0.08875	112.26	635.05
0.39439	0.10681	135.89	638.74
0.32585	0.08859	112.27	636.25
0.45918	0.12531	158.21	633.86
	Dy_2BaO_4		
0.20427	0.06342	70.381	584.10
0.15048	0.04691	51.848	581.73
0.17112	0.05299	58.959	585.62
0.20138	0.06222	69.385	586.94
	Ho_2BaO_4		
0.18141	0.05503	62.505	603.34
0.19404	0.05856	66.856	606.44
0.12185	0.03699	41.983	602.89

термической оболочкой при 298.15 K. Подробное описание установки и методики работы на ней приведено в [6]. Калориметрический сосуд (V = = 80 см^3), изготовленный из титана, заполняли 55.000 ± 0.003 г 1.07 н. соляной кислоты. Исследуемые вещества помещались в стеклянные ампулы, которые разбивали в начале главного периода калориметрического опыта. Наполнение ампул и их герметизацию осуществляли в сухой камере в атмосфере азота. Взвешивание образцов выполняли на весах фирмы Sartorius с точностью 0.00002 г.

Подъем температуры в опыте измеряли с помощью медного термометра сопротивления ($R_{298.15}$ = 223.90 Ом, 1 Ом = 1.05 K), включенного в мостовую схему. В качестве нуль-инструмента использовали микровольтмикроамперметр Ф-116/2, в схему которого был подключен автоматический самопишущий потенциометр КСП-4, записывающий изменение температуры калориметра в течение всего опыта. Термометрическая чувствительность установки была 3×10^{-5} K/мм шкалы записывающего прибора. Термостатирование воды в оболочке осуществлялось автоматически с точностью 5×10^{-3} K. Тепловое значение калориметрической системы определяли электрическим способом. Величина теплового значения калориметра, найденная в серии из шести опытов, равна 344.55 ± 0.25 Дж/Ом. Доверительные интервалы здесь и далее рассчитаны с вероятностью 95%.

Результаты измерения энтальпий реакций всех исследованных веществ с 1.07 н. HCl приведены в табл. 1, где приняты следующие обозначения: ΔR – исправленный подъем температуры в опыте с учетом поправки на теплообмен, g – масса образца, Q – тепловой эффект в опыте, $\Delta_r H$ – энтальпия первой реакции приведенного ниже термохимического цикла. Расчет величин $\Delta_{ox} H_{298.15}$ проводили также с его использованием.

Термохимический цикл:

$$Ln_2BaO_4(тв) + 8HCl(р\text{-}р) = BaCl_2(р\text{-}р) + 2LnCl_3(р\text{-}р) + 4H_2O(р\text{-}р) \quad (\Delta H_1),$$

$$BaO(кр) + 2HCl(р\text{-}р) = BaCl_2(р\text{-}р) + H_2O(р\text{-}р)$$

$$(\Delta H_2 = -273.17 \pm 0.96 \text{ кДж/моль [7]}),$$

$$Ln_2O_3(кр) + HCl(р\text{-}р) = 2LnCl_3(р\text{-}р) + 3H_2O(р\text{-}р) \quad (\Delta H_3),$$

$$Ln_2O_3(кр) + BaO(кр) = Ln_2BaO_4(тв)$$

$$(\Delta H_4 = \Delta_{ox} H^\circ_{298.15} = -\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3).$$

Значения ΔH_i (кДж/моль) приведены ниже:

Ln	Dy	Ho	Sm
ΔH_1	–584.6 ± 3.6	–604.2 ± 4.8	–636.6 ± 2.5
ΔH_3	–385.1 ± 3.4 [8]	–379.1 ± 5.2 [9]	–417.1 ± 1.2 [10]
ΔH_4	–73.7 ± 5.0	–48.1 ± 7.1	–54.0 ± 3.0

В цикле во всех реакциях слово раствор (р-р) относится к состоянию раствора соответствующих соединений в избытке 1.07 н. соляной кислоты. Энтальпией смешения солянокислых растворов хлоридов редкоземельных металлов и бария можно пренебречь, поскольку количество солей в этих растворах незначительно при большом избытке соляной кислоты. Расчет погрешности энтальпий образования Ln_2BaO_4 (Ln = Dy, Ho, Sm) из оксидов проводился по формуле $\sigma = (\sum_i \sigma_i^2)^{1/2}$, где σ_i – погрешности промежуточных величин.

Измерение теплоемкостей проводили на модуле DSC-30 термоанализатора фирмы METTLER TA-3000 в температурном интервале 300–860 K при давлении кислорода 0.21 атм. Описание аппаратурного оформления и методики эксперимента приведено в [11]. Относительная ошибка измерений теплоемкости составляла 3–5%. Точность калориметрических измерений периодически проверяли измерением теплоемкости сертифицированных образцов корунда, сапфира, α-кварца и алюминия. Результаты измерений теплоемкостей Ln_2BaO_4 представлены на рис. 1.

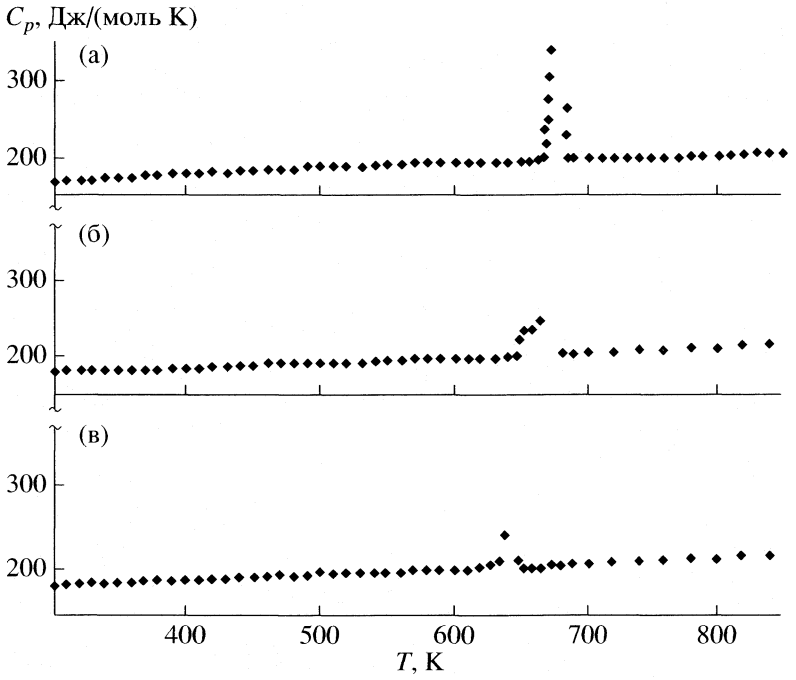


Рис. 1. Результаты измерения теплоемкости Ln_2BaO_4; Ln = Sm (а), Dy (б) и Ho (в).

Как видно из рисунков, на ДСК-кривых всех исследованных образцов были обнаружены аномалии в виде пиков в области температур 640–680 K. Эти аномалии воспроизводились при повышении и понижении температуры; максимумы соответствовали температурам 674 K для Dy_2BaO_4, 648 K для Ho_2BaO_4 и 662 K для Sm_2BaO_4. Для определения типа фазового перехода проводили рентгенофазовый анализ образцов Dy_2BaO_4 и Ho_2BaO_4 при температурах ниже и выше температуры предполагаемого фазового превращения. Эксперимент проводили при комнатной температуре на порошковом дифрактометре ARL X'TRA (корпорация THERMO, США–Швейцария) ($CuK_{\alpha 1+2}$-излучение, λ = 1.5406 и 1.5443 Å, геометрия съемки на отражение, полупроводниковый Peltier-детектор) в интервале углов 2θ = 5–80 или 5–100 град с шагом сканирования 0.02 град и экспозицией 1 или 10 с в каждой точке. Высокотемпературную рентгеновскую дифрактометрию проводили на высокотемпературной приставке HDK 1.4 дифрактометра ARL X'TRA. Анализ и обработку рентгенографических данных выполняли с помощью программы Profan (пакет CSD). Рентгенограммы образцов при 298 и 773 K были проиндицированы в предположении орторомбической структуры фазы Ln_2BaO_4, т.е. неизменности сингонии кристаллической решетки при изменении температуры. С учетом этого факта, а также приведенных в работе [12] результатов измерения температурной зависимости электропроводности был сделан вывод о том, что обнаруженные аномалии, по-видимому, относятся к фазовому переходу второго рода. Так как температуры, при которых происходит изменение типа проводимости в Ln_2BaO_4 (Ln = La, Nd, Sm), находятся вблизи температур, при которых наблюдаются максимумы на кривых теплоемкостей, можно предположить, что в этих условиях изменяется дефектная структура фазы.

Участки кривых теплоемкостей до и после температур фазовых переходов для каждого соединения были обработаны совместно:

Sm_2BaO_4 $C_p = (152.7 \pm 1.4) + (0.065 \pm 0.002)T$,

Dy_2BaO_4 $C_p = (160.5 \pm 0.8) + (0.066 \pm 0.002)T$,

Ho_2BaO_4 $C_p = (164.0 \pm 0.6) + (0.064 \pm 0.001)T$.

Изменение теплоемкости при фазовых переходах было учтено при расчете высокотемпературных составляющих энтальпии и функций образования (см. табл. 2).

Расчет термодинамических функций Ln_2BaO_4. Результаты измерений высокотемпературных теплоемкостей, $C_p(Ln_2BaO_4)$ в пределах погрешностей могут быть аппроксимированы линейными зависимостями $C_p = a + bT$, но для описания функции $\Delta C_{p,\,ox} = C_p(Ln_2BaO_4) - C_p(BaO) - C_p(Ln_2O_3)$ необходимо использовать трехпараметрическую зависимость. Совместная обработка разнородных экспериментальных данных ($\Delta_f G_{ox}(T)$, $\Delta_f H_{ox}$, $C_p(T)$) для каждого соединения сводилась к решению методом наименьших квадратов переопределенной системы уравнений относительно неизвестных параметров Δa, Δb, Δc, $\Delta_f H_{ox,\,298}$, $\Delta_f S_{ox,\,298}$:

Таблица 2. Термодинамические свойства Ln_2BaO_4 (Ln = Sm, Dy, Ho)

T, K	C_p°, Дж/(моль K)	$H_T - H_{298}$, Дж/моль	S°, Дж/(моль K)	$-\Delta_f H_{ox}$, кДж/моль	$-\Delta_f G_{ox}$, кДж/моль
Ln = Sm					
298	167.28	0	185.97	56.5	45.5
300	167.58	354	187.01	56.5	45.4
400	179.32	18615	237.00	56.1	41.8
500	186.60	37803	277.84	55.7	38.2
600	192.47	57688	312.39	55.3	34.8
700	198.03	87908	352.34	48.3	31.8
800	203.75	108767	379.14	47.7	29.5
900	209.86	130034	403.49	46.8	27.3
1000	216.49	151747	425.76	45.7	25.0
1100	223.73	174005	446.91	44.2	23.2
1200	235.10	196977	466.72	42.2	21.3
Ln = Dy					
298	176.61	0	166.15	74.1	57.5
300	176.89	354	167.25	74.0	57.4
400	187.91	18615	219.82	72.7	52.0
500	194.75	37803	262.53	71.6	46.9
600	200.42	57688	298.54	70.4	42.1
700	206.00	87908	344.39	59.3	37.9
800	209.22	108767	372.28	57.9	34.9
900	213.31	130034	397.62	56.3	32.2
1000	218.29	151747	421.01	54.2	29.6
1100	224.18	174005	442.91	51.7	27.2
1200	231.00	196977	463.64	48.6	25.1
Ln = Ho					
298	181.87	0	188.4	58.9	46.4
300	182.11	364	189.6	58.9	46.4
400	191.21	18995	243.3	56.9	42.5
500	196.35	38280	286.5	55.0	39.1
600	199.82	58026	322.8	52.9	36.1
700	202.45	80267	357.7	48.4	33.6
800	204.61	100478	385.9	45.7	31.7
900	206.49	120771	411.5	42.5	30.2
1000	208.18	141090	435.3	38.7	29.0
1100	209.75	161418	457.7	34.1	28.2
1200	211.23	181773	479.0	28.7	27.9

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2,$$

$$\Delta_f H_{ox}(T) = \Delta_f H_{ox}(T_{st}) + \Delta a(T - T_{st}) + \\ + (1/2)\Delta b(T^2 - T_{st}^2) + (1/3)\Delta c(T^3 - T_{st}^3),$$

$$\Delta_f S(T) = \Delta_f S_{ox}(T_{st}) + \Delta a \ln(T/T_{st}) + \\ + \Delta b(T - T_{st}) + (1/2)\Delta c(T^2 - T_{st}^2),$$

$$\Delta_f G_{ox}(T) = \Delta_f H_{ox}(T) - TS_{ox}(T).$$

При этом вклады аномальных участков теплоемкостей в значения $\Delta_f H_{ox}$ и $\Delta_f S_{ox}$ учитывали отдельно. Используя полученные значения параметров и термодинамические функции оксидов бария и РЗМ [13], мы рассчитали термодинамические свойства фаз Ln_2BaO_4 (Ln = Sm, Dy, Ho) в интервале температур 298–1200 K. Полученные термодинамические функции приведены в табл. 2.

Качественно о согласованности рассчитанных значений функций с результатами экспериментальных измерений можно судить по графикам, изображенным на рис. 2. Линии соответствуют данным табл. 2, маркеры – экспериментально полученным величинам, вертикальными линиями указаны доверительные интервалы для экспериментальных значений термодинамических функций. Как видно, в случае Sm_2BaO_4 лучше согласуются данные по теплоемкости, а в случае Dy_2BaO_4 – по энергиям Гиббса образования. При этом при возрастании температуры увеличивается расхождение расчетных и экспериментальных значений теплоемкостей и уменьшается соответствующее различие в энергиях Гиббса образования, что вполне логично, так как с повышением температуры быстрее устанавливается равновесие при измерениях электродвижущих сил электрохимических элементов, и падает точность измерения теплоемкости методом ДСК. Отклонения от аддитивности в случае теплоемкостей фаз Ln_2BaO_4, по данным настоящей работы, составляют от 5 до 15% в исследованном интервале температур.

В [1] приводятся значения теплоемкостей самариевой фазы, превышающие полученные нами в 1.2–1.3 раза (что соответствует 25–30%-ному отклонению от аддитивности). К сожалению, результаты определения теплоемкости в [1] представлены только графически и в малом масштабе, поэтому нельзя провести количественные сопоставления. Однако и численные значения теплоемкостей $BaCuO_2$, полученные в [1], приблизительно во столько же раз превышают рекомендованные в [14, 15], что позволяет предположить наличие некоторой систематической ошибки в результатах измерений теплоемкости в работе [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32960). Авторы выра-

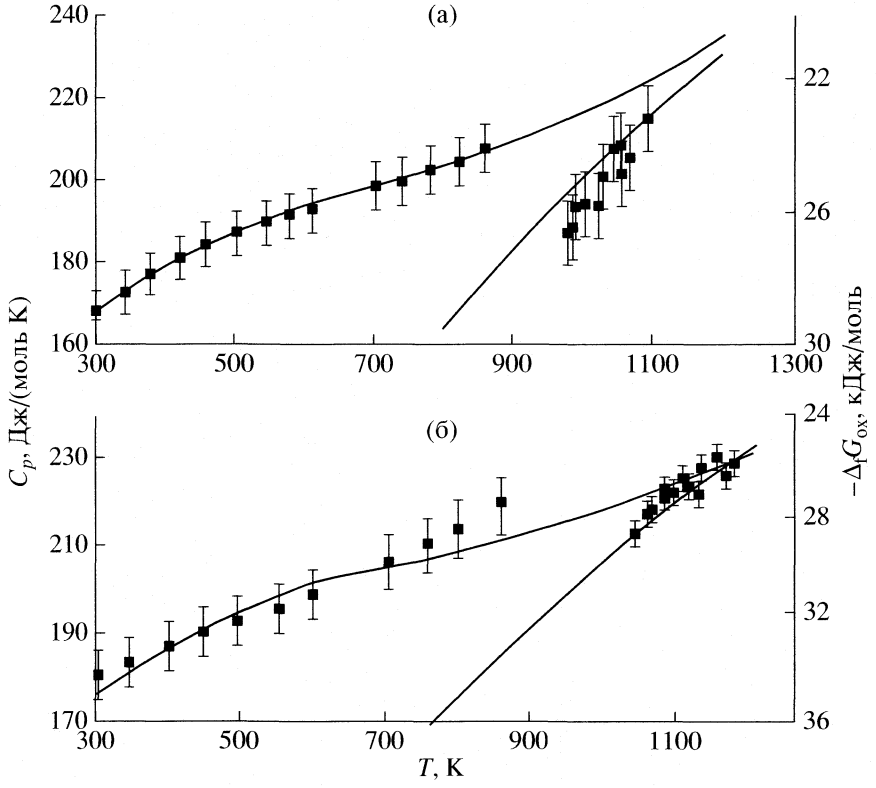


Рис. 2. Результаты расчета и экспериментальных исследований термодинамических свойств Sm_2BaO_4 (а) и Dy_2BaO_4 (б).

жают искреннюю благодарность А.Ф. Майоровой за помощь в проведении термического анализа образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xianran Xing, Zhiyu Qiao, Shoukun Wei* // Metall. Mater. Trans. B. 1996. V. 27B. P. 977.
2. *Subasri R., Shnedharan O.M.* // J. Alloys & Comp. 1998. V. 274. P. 153.
3. *Levitskii V.A.* // J. Solid State Chem. 1978. V. 25. P. 9.
4. *Maiorova A.F., Mudretsova S.N., Kovba M.L.* // Termochim Acta. 1995. V. 269/270. P. 101.
5. *Сколис Ю.Я., Пашин С.Ф., Ковба М.Л.* // СФХТ. 1990. Т. 3. № 12. С. 2792.
6. *Воробьев А.Ф., Монаенкова А.С., Пашлова Е.Б.* // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 1. С. 6.
7. *Fitgibbon G.C., Huber E.J., Holley Jr.C.E.* // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. P. 577.
8. *Huber E.J., Fitzgibbon G.C., Holley Jr.C.E.* // Ibid. 1971. V. 3. P. 643.
9. *Morss L.R., Da P.P., Felino C., Brito H.* // Ibid. 1993. V. 25. P. 415.
10. *Fitzgibboon G.C., Panove D., Hoolley C.E. (Jr.)* // J. Chem. Eng. Data. 1968. V. 13. P. 547.
11. *Киселева И.А., Огородова Л.П.* Термохимия минералов и неорганических материалов. М.: Научный мир, 1997. 255 с.
12. *Kobayashi H., Ogino H., Nakamura K. et al.* // J. Ceram. Soc. Japan. 1994. V. 102. № 6. P. 583.
13. *Barin I., Knacke O.* Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim (Germany): VCH, 1989. 726 p.
14. *Гавричев К.С., Горбунов В.Е., Голушина Л.Н. и др.* // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. С. 645.
15. *Minenkov Y.F., Matskevich N.I., Stenin Y.G., Samoilov P.P.* // Thermochim. Acta. 1996. V. 278. P. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 628–633

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124/128

"МЕРТВАЯ ЗОНА" В ПОРИСТОЙ ГРАНУЛЕ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ПАРАЛЛЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ

© 2006 г. В. В. Андреев

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары

E-mail: avv@chuvsu.ru, andreev_vsevolod@mail.ru

Поступила в редакцию 02.12.2004 г.

На основе квазигомогенной модели исследована "мертвая зона" в пористых гранулах катализатора сферической, цилиндрической и пластинчатой форм для параллельной каталитической реакции с кинетикой Ленгмюра–Хиншельвуда, протекающей в переходном или искусственно создаваемом нестационарном режиме.

При протекании химической реакции в пористой грануле катализатора возможно проникновение одного или нескольких реагентов только на определенную глубину в ее поры и обращение их концентраций в нуль в центральной области пористой гранулы (см., например, [1–8]). В этом случае говорят о возникновении "мертвой зоны" по соответствующим веществам в центральной части пористой гранулы катализатора. Под "мертвой зоной" понимается область в центральной части пористой гранулы катализатора, в которую некоторые или все вещества, участвующие в химической реакции, не поступают вследствие сильного диффузионного торможения реагентов в порах (см., например, [3]). В результате данная область пористой гранулы простаивает в ходе каталитической реакции. Таким образом, исследование проблемы "мертвой зоны" связано с определением размера "неработающей" области в центральной части пористых гранул катализатора и, следовательно, с установлением оптимальных режимов осуществления в них промышленных каталитических процессов. Здесь очень важным является, например, определение для конкретных каталитических реакций таких геометрических размеров пористых гранул, при которых невозможно возникновение "мертвой зоны" в их центральных областях.

Следует отметить, что для простых реакций со степенной кинетикой определены условия существования "мертвой зоны" в сферической [1, 2, 4, 5] и пластинчатой [6] гранулах катализатора. Общий подход, позволяющий определить необходимые, но не достаточные, условия возникновения "мертвой зоны" в неизотермичных гранулах катализатора сферической, цилиндрической и пластинчатой форм в случае протекания в них простых и сложных каталитических реакций, описываемых различными кинетическими уравнениями, дан в работах [7, 8].

Результаты перечисленных работ позволяют получить ответ на вопрос о необходимых условиях возникновения "мертвой зоны" в пористой грануле катализатора практически для любых химических реакций. В то же время вопрос о достаточных условиях зарождения такой зоны требует отдельного исследования для каждой конкретной каталитической реакции. Это связано с тем, что радиус пористой гранулы катализатора, при котором зарождается "мертвая зона" в ее центральной части, является функцией физико-химических параметров (энтальпии реакций, кинетика реакций, интенсивности массо- и теплообмена между пористой гранулой катализатора и ядром обтекающей ее внешней реакционной смеси, форма гранулы и степень ее пористости, эффективные коэффициенты диффузии веществ в порах и теплопроводности самой гранулы и т.д.), характеризующих каждую конкретную химическую реакцию. Кроме того, с целью повышения эффективности, гетерогенные каталитические процессы с использованием пористых гранул часто проводятся в искусственно создаваемом нестационарном или в переходном режиме. В этом случае размер "мертвой зоны" является уже функцией времени и для оптимизации каталитического процесса в пористой грануле представляется важным исследование влияния нестационарных режимов на зарождение "мертвой зоны" в ней.

Математическая модель

Рассмотрим химическую реакцию, протекающую согласно параллельной схеме

$$A_1 \xrightarrow{r_1} A_2 \qquad A_3 \qquad (1)$$
$$\underset{r_2}{\longrightarrow}$$

в пористых гранулах катализатора различной геометрической формы. Здесь A_1, A_2 и A_3 обозначают символы веществ, участвующих в превра-

щениях вида (1). При этом A_1 – исходное вещество, A_2 – целевой продукт реакции, A_3 – побочный продукт реакции. Величины r_1 и r_2, являющиеся функциями температуры и концентраций веществ, участвующих в соответствующих каталитических реакциях в схеме (1), представляют собой скорости химических превращений в реакции вида (1).

Из литературы известно [9], что процессы реакции и диффузии в пористых гранулах катализатора достаточно хорошо описываются квазигомогенной моделью [10, 11]. В случае каталитической реакции, протекающей по схеме (1) в нестационарном режиме, квазигомогенная модель в безразмерной форме запишется так:

$$\frac{\partial U_1}{\partial t_1} = x^{-\alpha}\frac{\partial}{\partial x}\left\{x^{\alpha}\frac{\partial U_1}{\partial x}\right\} - \varphi^2\{r_1(U_1, \theta)/\tilde{r}_{01} + k_{21}r_2(U_1, \theta)/\tilde{r}_{02}\},$$

$$D\frac{\partial U_2}{\partial t_1} = x^{-\alpha}\frac{\partial}{\partial x}\left\{x^{\alpha}\frac{\partial U_2}{\partial x}\right\} + c_0 D\varphi^2 r_1(U_1, \theta)/\tilde{r}_{01}, \quad (2)$$

$$\frac{1}{\Psi}\frac{\partial \theta}{\partial t_1} = x^{-\alpha}\frac{\partial}{\partial x}\left\{x^{\alpha}\frac{\partial \theta}{\partial x}\right\} + \varphi^2\beta\{r_1(U_1, \theta)/\tilde{r}_{01} + q_{21}k_{21}r_2(U_1, \theta)/\tilde{r}_{02}\}.$$

Начальные условия зададим в виде:

$$t_1 = t_0: U_1(x, t_0) = U_1^0(x), \quad U_2(x, t_0) = U_2^0(x), \quad \theta(x, t_0) = \theta^0(x). \quad (3)$$

Граничные условия, учитывающие наличие сопротивлений в пограничном слое массо- и теплообмену между потоком внешней реакционной смеси и внешней поверхностью пористой гранулы катализатора, запишутся следующим образом:

$$x = 0: \frac{\partial U_1}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial U_2}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial x} = 0;$$

$$x = 1: \frac{\partial U_1}{\partial x} = B_1(U_{01}(t_1) - U_1(1, t_1)),$$

$$\frac{\partial U_2}{\partial x} = B_2(U_{02}(t_1) - U_2(1, t_1)), \quad (4)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = B_T(\theta_0(t_1) - \theta(1, t_1)).$$

Здесь $x = r/R_s$ – безразмерное расстояние, r – текущее расстояние от центра гранулы, R_s – радиус гранулы, $t_1 = t/\tau_d$ – безразмерное время, $\tau_d = R_s^2/D_1^*$ – характерное время диффузии вещества A_1 в порах гранулы, D_i^* – эффективный коэффициент диффузии вещества A_i в порах гранулы ($i = 1, 2, 3$), $D = D_1^*/D_2^*$, $\Psi = \tau_d/\tau_h$, $\tau_h = (R_s^2 c\rho)/\lambda^*$ – характерное время теплопереноса в грануле, c – эффективная удельная теплоемкость гранулы, а ρ – ее эффективная плотность, λ^* – эффективный коэффициент теплопроводности пористой гранулы катализатора, $U_i = c_i(x, t_1)/\tilde{c}_{0i}$ – текущая безразмерная концентрация вещества A_i ($i = 1, 2, 3$), $\tilde{c}_{0i}$ – постоянное во времени значение концентрации вещества A_i во внешней реакционной смеси вдали от пористой гранулы катализатора ($i = 1, 2, 3$), $c_0 = \tilde{c}_{01}/\tilde{c}_{02}$, $\theta = T(x, t_1)/\tilde{T}_0$ – текущая безразмерная температура, $\tilde{T}_0$ – постоянное во времени значение температуры внешней реакционной смеси вдали от гранулы, $U_{0i} = c_{0i}(t_1)/\tilde{c}_{0i}$, $i = 1, 2, 3$; $\theta_0 = T_0(t_1)/\tilde{T}_0$; $T_0(t_1)$ и $c_{0i}(t_1)$, $i = 1, 2, 3$ – изменяющиеся во времени значения соответственно температуры и концентрации вещества A_i ($i = 1, 2, 3$) во внешней реакционной смеси на таком расстоянии от пористой гранулы, где еще можно пренебречь влиянием самой гранулы на течение смеси; $\beta = (-\Delta H_1)\tilde{c}_{01}D_1^*/(\lambda^*\tilde{T}_0)$; $-\Delta H_i$, $i = 1, 2$, – соответственно энтальпии реакций $A_1 \xrightarrow{r_1} A_2$ и $A_1 \xrightarrow{r_2} A_3$ в схеме (1); $q_{21} = \Delta H_2/\Delta H_1$; $\varphi = \{\tilde{r}_{01}R_s^2/(\tilde{c}_{01}D_1^*)\}^{1/2}$ – параметр Тиле, ϕ – параметр Тиле, соответствующий зарождению "мертвой зоны" по исходному веществу A_1; $\tilde{r}_{01} = r_1(\tilde{c}_{01}, \tilde{T}_0)$; $\tilde{r}_{02} = r_2(\tilde{c}_{01}, \tilde{T}_0)$; $k_{21} = \tilde{r}_{02}/\tilde{r}_{01}$; α – параметр, зависящий от геометрической формы пористой гранулы катализатора ($\alpha = 0$ – пластинчатая, $\alpha = 1$ – цилиндрическая, $\alpha = 2$ – сферическая); $B_1 = R_s\beta_1/D_1^*$; $B_2 = R_s\beta_2/D_2^*$; β_1 и β_2 – коэффициенты массообмена между внешней реакционной смесью и внешней поверхностью пористой гранулы по веществам A_1 и A_2 соответственно; $B_T = R_s\beta_T/\lambda^*$; β_T – коэффициент теплообмена между внешней реакционной смесью и внешней поверхностью пористой гранулы катализатора.

Представляет также значительный интерес влияние переходных, а также искусственно создаваемых нестационарных режимов на особенности осуществления гетерогенных каталитических процессов, особенно, с точки зрения повышения эффективности таких процессов [12]. В работе [13] для произвольной каталитической реакции, протекающей в квазистационарном режиме в пористых гранулах катализатора, были получены условия в виде алгебраических неравенств, при выполнении которых средний выход целевого продукта реакции будет выше, чем при осуществлении ре-

акции в стационарном режиме. Поэтому с точки зрения общности постановки задачи здесь предположим, что каталитическая реакция (1) осуществляется в искусственно создаваемом нестационарном режиме. При этом во внешней реакционной смеси (на тех расстояниях, где еще можно пренебречь влиянием самой пористой гранулы катализатора на течение реакционной смеси) концентрации веществ A_1 и A_2, а также температура в общем случае меняются по закону:

$$U_{01}(t_1) = 1 + U'_{01}(t_1), \quad \int_0^{\tau_1} U'_{01}(t)dt = 0;$$

$$U_{02}(t_1) = 1 + U'_{02}(t_1), \quad \int_0^{\tau_2} U'_{02}(t)dt = 0; \qquad (5)$$

$$\theta_0(t_1) = 1 + \theta'_0(t_1), \quad \int_0^{\tau_3} \theta'_0(t)dt = 0;$$

$$p_1\tau_1 = p_2\tau_2 = p_3\tau_3 = \tau.$$

Здесь p_1, p_2 и p_3 – произвольные положительные целые числа; τ_1, τ_2 и τ_3 – периоды изменения функций $U'_{01}(t_1)$, $U'_{02}(t_1)$ и $\theta'_0(t_1)$, измеряемые также в единицах τ_d.

Следует отметить, что в исследуемой реакции вида (1) целевой продукт реакции A_2 дальше ни во что не превращается. Поэтому возникает вопрос о физическом смысле принудительного изменения его концентрации в ядре потока внешней реакционной смеси. Однако необходимо отметить, что система дифференциальных уравнений в частных производных (1) нелинейна. При этом концентрация вещества A_2 в ядре потока внешней реакционной смеси входит в граничные условия (4). Вследствие этого такое принудительное изменение концентрации вещества A_2 сказывается на распределениях концентрации исходного вещества A_1 и температуры в пористой грануле катализатора. Хотя, в некоторых случаях, подобное влияние может быть и не очень существенным.

Результаты исследования модели

Предположим, что скорости реакций $A_1 \xrightarrow{r_1} A_2$, $A_1 \xrightarrow{r_2} A_3$ в схеме (1) соответственно описываются уравнениями типа Ленгмюра–Хиншельвуда:

$$R_1(U_1, \theta) = r_1(c_1, T)/\tilde{r}_{01} = \frac{U_1^{n_1}(1+\varepsilon_1)^{l_1} e^{\gamma_{11}(1-1/\theta)}}{(1+\varepsilon_1 U_1^{m_1} e^{\gamma_{01}(1/\theta-1)})^{l_1}};$$

$$R_2(U_1, \theta) = r_2(c_1, T)/\tilde{r}_{02} = \frac{U_1^{n_2}(1+\varepsilon_2)^{l_2} e^{\gamma_{12}(1-1/\theta)}}{(1+\varepsilon_2 U_1^{m_2} e^{\gamma_{02}(1/\theta-1)})^{l_2}}. \qquad (6)$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная; $\varepsilon_i = k_{0i}\tilde{c}_{0i}^{m_i} e^{E_{0i}/R\tilde{T}_0}$; $\gamma_{1i} = E_{1i}/(R\tilde{T}_0)$; $\gamma_{0i} = E_{0i}/(R\tilde{T}_0)$; n_i, m_i, l_i, k_{0i}, E_{1i} и E_{0i} ($i = 1, 2$) – параметры, характеризующие каждую конкретную гетерогенную каталитическую реакцию вида (1).

При численном исследовании нестационарной модели (2)–(4) с кинетикой Ленгмюра–Хиншельвуда (6) предположим, что функции $U'_{01}(t_1)$, $U'_{02}(t_1)$ и $\theta'_0(t_1)$ в формулах (5) изменяются во времени так:

$$U'_{01}(t_1) = \delta_1 \sin(\omega_1 t_1), \quad \omega_1 = 2\pi p_1/\tau; \qquad (7)$$

$$U'_{02}(t_1) = \delta_2 \sin(\omega_2 t_1), \quad \omega_2 = 2\pi p_2/\tau; \qquad (8)$$

$$\theta'_0(t_1) = \delta_T \sin(\omega_3 t_1), \quad \omega_3 = 2\pi p_3/\tau. \qquad (9)$$

Роль таких искусственно создаваемых, а также переходных режимов в повышении эффективности процессов в пористых гранулах катализатора проанализирована в ряде работ [12–14]. Так, в [14] исследована простая каталитическая реакция, протекающая в пористой грануле катализатора в искусственно создаваемом нестационарном режиме. В указанной работе определены режимы осуществления подобной реакции, при которых эффективность пористой гранулы катализатора в нестационарном режиме выше, чем в стационарном.

В данной работе остановимся на исследовании условий возникновения и развития "мертвой зоны" по исходному веществу A_1 в центральной области пористой гранулы катализатора в случае осуществления в ней параллельной реакции вида (1). Необходимые условия возникновения "мертвой зоны" в пористых гранулах катализатора сферической, цилиндрической и пластинчатой форм для каталитических реакций произвольного вида получены в работах [7, 8]. В случае реакции вида (1), скорости которой описываются уравнениями (6), результаты [7, 8] дают следующие необходимые условия возникновения "мертвой зоны" в центральной части пористой гранулы катализатора сферической, цилиндрической и пластинчатой форм:

по исходному веществу A_1: $n_1 > -1$, $n_2 > -1$, $\min(n_1, n_2) < 1$;

по веществам A_2 и A_3, не образуется.

"Мертвая зона" в случае гетерогенной каталитической реакции вида (1), протекающей в стаци-

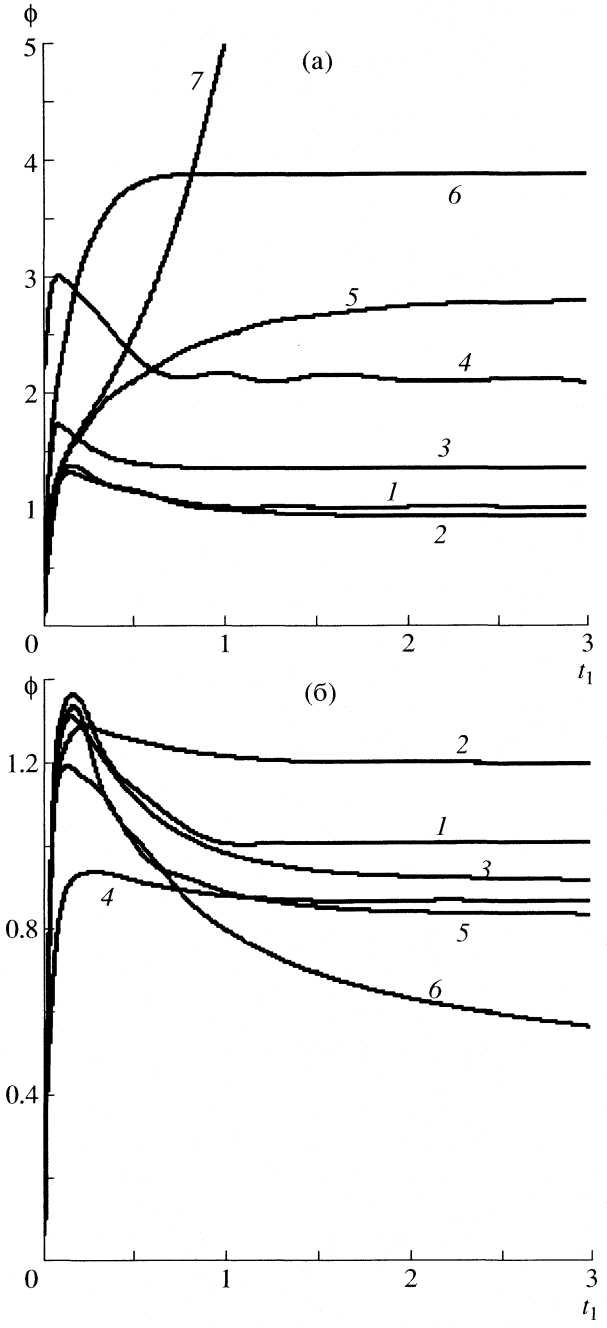


Рис. 1. Зависимости от безразмерного времени t_1 параметра Тиле (ϕ), при котором зарождается "мертвая зона" по веществу A_1 в центральной части пористой гранулы катализатора, для параметров: а – для исходных значений параметров (*1*); $c_0 = 100$ (*2*), $\alpha = 2$ (*3*), $n_1 = 0.8$ (*4*), $\beta = -0.1$ (*5*); $\beta = -0.1$, $\alpha = 2$ (*6*); $\beta = -0.1$, $B_T = 1$ (*7*); б – для исходных значений параметров (*1*); $q_{21} = -2$ (*2*), $B_2 = 1$ (*3*), $B_1 = 1$ (*4*); $k_{21} = 1$ (*5*), $B_T = 1$ (*6*).

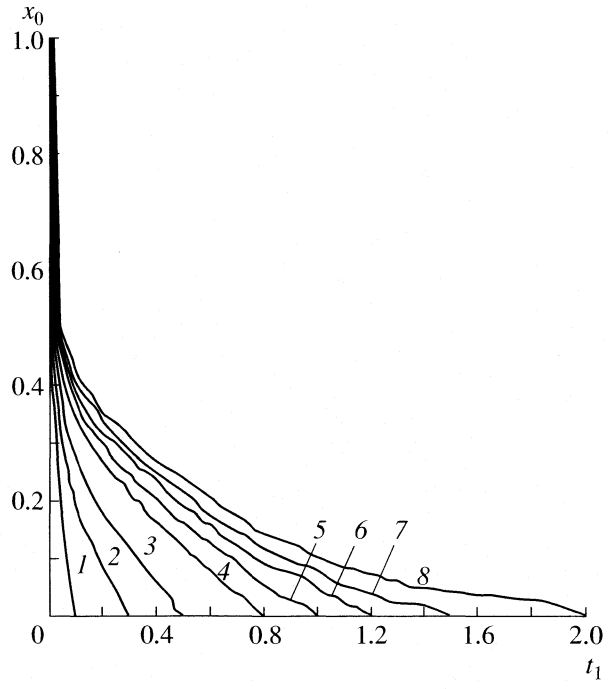


Рис. 2. Зависимости от безразмерного времени t_1 размера x_0 "мертвой зоны" по веществу A_1 в центральной части пористой гранулы катализатора $\beta = -0.1$ для параметров Тиле (ϕ), равных 1.2299 (*1*); 1.8274 (*2*); 2.0793 (*3*); 2.3543 (*4*); 2.4698 (*5*); 2.5689 (*6*); 2.6408 (*7*); 2.7234 (*8*).

онарном (в установившемся) режиме в изотермических пористых гранулах катализатора ($\Delta H_1 = \Delta H_2 = 0$) исследована в работах [15, 16]. При этом предполагалось, что скорости реакций r_1 и r_2 описываются кинетическими уравнениями степенной формы (в уравнениях (6) $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$).

Рассмотренная математическая модель совместного протекания параллельной реакции (1) и диффузии веществ A_i ($i = 1, 2, 3$) в пористой грануле катализатора исследована с использованием пакета MATLAB. Моделирование проведено при следующих значениях параметров: $\alpha = 0$, $B_1 = 10$, $B_2 = 10$, $B_T = 10$, $\psi = 1$, $\gamma_{01} = 10$, $\gamma_{02} = 10$, $\gamma_{11} = 10$, $\gamma_{12} = 10$, $l_1 = 1$, $l_2 = 1$, $m_1 = 1$, $m_2 = 1$, $n_1 = 0.5$, $n_2 = 1$, $\varepsilon_1 = 5$, $\varepsilon_2 = 5$, $k_{21} = 0.1$, $c_0 = 1$, $D = 1$, $\beta = 0.1$, $q_{21} = 1$, $\delta_1 = 0$, $\delta_2 = 0$, $\delta_T = 0$, $p_1 = p_2 = p_3 = 1$. В ходе численного анализа указанные параметры поочередно менялись и их значения указаны в подписях к соответствующим рисункам. Результаты численного анализа влияния различных физико-химических параметров на значение параметра Тиле (ϕ), при котором зарождается "мертвая зона" по веществу A_1 в центральной части пористой гранулы катализатора в ходе реакции вида (1), представлены на рис. 1–3. Заданы следующие начальные значения:

$$U_1(x, t_0) = U_1^0(x) = 0, \quad U_2(x, t_0) = U_2^0(x) = 0,$$

$$\theta(x, t_0) = \theta^0(x) = 1.$$

На рис. 1 исходным значениям параметров модели соответствуют кривые *1*. Наличие в схеме (1) кроме основной реакции $A_1 \xrightarrow{r_1} A_2$ также по-

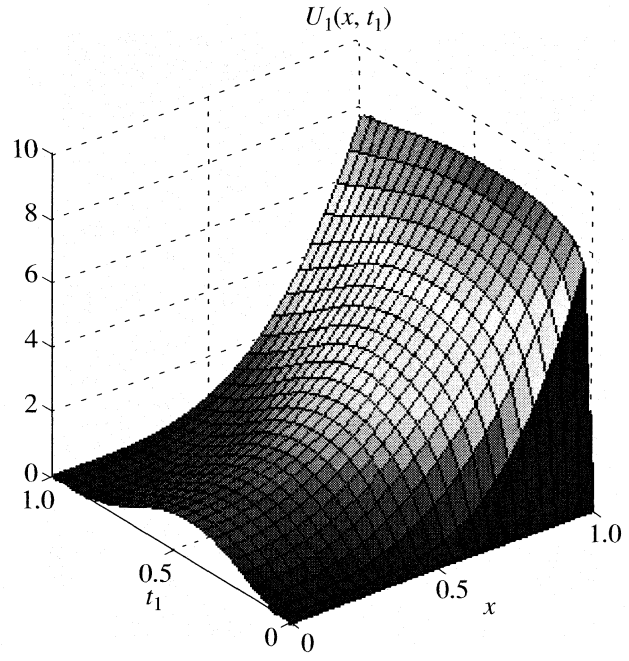


Рис. 3. Распределение концентрации вещества A_1 в пористой грануле катализатора для $\phi = 0.7972$, соответствующего зарождению "мертвой зоны" по веществу A_1 в центральной части пористой гранулы катализатора в момент времени $t_1 = 1$ в случае $B_T = 1$.

бочной $A_1 \xrightarrow{r_2} A_3$ способствует тому, что "мертвая зона" по веществу A_1 в пористой грануле катализатора возникает при меньших значениях параметра Тиле, чем в случае протекания одной только основной реакции. Это, в частности, демонстрируют кривые *1* и *5* на рис. 1б. Здесь кривая *5* соответствует значению параметра $k_{21} = 1$. Следовательно, при этом величины скоростей основной и побочной реакций в схеме (1) соизмеримы в отличие от случая кривой *1* на рис. 1б, которая получена при $k_{21} = 0.1$. Существенным фактором, приводящим к тому, что "мертвая зона" зарождается при меньших значениях параметра Тиле, является снижение интенсивности массообмена по веществу A_1 между внешней поверхностью пористой гранулы катализатора и окружающей ее внешней средой (кривые *1* и *4* на рис. 1б).

Изменение интенсивности теплообмена между внешней поверхностью пористой гранулы катализатора и окружающей ее внешней средой сказывается на значениях параметра Тиле, соответствующих зарождению "мертвой зоны" по исходному веществу A_1, различным образом в зависимости от того, выделяется или поглощается тепло в ходе параллельной каталитической реакции (1). Если параллельная реакция (1) идет с выделением тепла, то по мере снижения интенсивности теплообмена между внешней поверхностью пористой гранулы и обтекающей ее внешней реакционной смесью (т.е. при уменьшении величины B_T) происходит общий разогрев гранулы. Вследствие этого возрастают скорости основной и побочной реакций в параллельной схеме (1). Это приводит к тому, что "мертвая зона" по исходному веществу A_1 возникает при меньших значениях параметра Тиле (см. кривые *1* и *6* на рис. 1б). Однако, если параллельная реакция (1) идет с поглощением тепла ($\beta < 0$ и $q_{21} > 0$), то при уменьшении величины B_T вследствие плохого теплообмена с внешней средой происходит общее охлаждение пористой гранулы катализатора. Следовательно, снижаются скорости основной и побочной реакций в схеме (1). В результате повышаются значения параметра Тиле, соответствующие зарождению "мертвой зоны" по исходному веществу A_1 в центральной области пористой гранулы катализатора (кривые *5* и *7* на рис. 1а).

Следует отметить, что в параллельной схеме (1) одна из каталитических реакций может идти, например, с выделением тепла, а другая – с его поглощением. В этом случае будет ли происходить разогрев пористой гранулы или ее охлаждение зависит от соотношения между скоростями основной и побочной реакций и от значений параметров β и q_{21}. При одинаковых положительных значениях параметра β снижение величины q_{21} приводит, однако, в любом случае к некоторому общему уменьшению температуры по глубине пористой гранулы катализатора. Вследствие этого уменьшаются скорости основной и побочной реакций в схеме (1). Поэтому "мертвая зона" по исходному веществу A_1 возникает при более высоких значениях параметра Тиле (см. кривые *1* и *2* на рис. 1б). Аналогичный результат будет при одинаковых значениях параметра q_{21} по мере снижения величины β, что демонстрируют кривые *1* и *5* на рис. 1а.

При последовательном переходе от пластинчатой формы гранулы ($\alpha = 0$) к цилиндрической ($\alpha = 1$) и к шарообразной ($\alpha = 2$) распределения концентраций веществ и температуры по глубине пористой гранулы катализатора становятся более однородными. Вследствие выравнивания по глубине пористой гранулы концентрации произойдет общее увеличение скоростей превращения исходного вещества A_1 в продукты по параллельной схеме (1). В то же время выравнивание температуры по глубине пористой гранулы может привести к общему снижению скоростей превращения по параллельной схеме (1). В зависимости от того, какой из этих двух факторов является преобладающим, "мертвая зона" по веществу A_1 в центральной области пористой гранулы будет зарождаться при более высоких, либо при более низких значениях параметра Тиле при последовательном переходе от пластинчатой формы к цилиндрической, а затем к шарообразной форме гранулы. Например, при заданных выше значениях параметров модели в случае шарообразной

формы пористой гранулы "мертвая зона" по веществу A_1 возникает при более высоких значениях параметра Тиле, чем в пористой грануле пластинчатой формы (см. кривые *1* и *3*, а также кривые *5* и *6* на рис. 1а). Из этого следует, что при последовательном переходе от пластинчатой к цилиндрической и шарообразной форме пористой гранулы происходит на ее внешних слоях снижение скоростей превращений в параллельной схеме (1) вследствие выравнивания температуры по глубине гранулы.

Сравнение кривых *1* и *4* на рис. 1а показывает, что рост величины n_1 также ведет к возрастанию значений параметра Тиле, при котором зарождается "мертвая зона" по исходному веществу A_1 в центральной части пористой гранулы катализатора.

Как уже было отмечено выше, целевой продукт A_2 в реакции (1) ни во что далее не превращается. Однако изменение граничных условий по данному веществу A_2 сказывается на распределениях концентрации исходного вещества A_1 и температуры в пористой грануле катализатора. Вследствие этого, изменение интенсивности массообмена по целевому продукту реакции A_2 между внешней поверхностью гранулы и внешним потоком реакционной смеси сказывается на значениях параметра Тиле, при которых зарождается "мертвая зона" по исходному веществу A_1 в центральной области пористой гранулы, в меньшей степени по сравнению с аналогичными изменениями интенсивностей теплообмена и массообмена по веществу A_1. Это демонстрируют кривые *1*, *3*, *4* и *6* на рис. 1б.

Как видно из сравнения кривых *1* и *2* на рис. 1а, увеличение величины c_0 в 100 раз (при этом в ядре потока внешней реакционной смеси средняя концентрация вещества A_1 в 100 раз выше средней концентрации вещества A_2) также слабо сказывается на значениях параметра Тиле, соответствующих зарождению "мертвой зоны" по веществу A_1 в центральной области пористой гранулы катализатора.

Если зависимость величины ϕ от времени t_1 является монотонно возрастающей, то, очевидно, "мертвая зона" по веществу A_1, однажды возникнув, будет продолжать дальше развиваться в центральной области пористой гранулы катализатора (рис. 2). Из этого следует, что в пористой грануле катализатора центральная область радиуса x_0 будет простаивать в ходе каталитической реакции. Если же зависимость параметра Тиле от времени t_1 не является монотонной, то возникшая вначале "мертвая зона" по веществу A_1 может исчезнуть, а затем появиться вновь (рис. 3).

Это связано с тем, что в переходном режиме распределение температуры и концентраций веществ в пористой грануле катализатора является более неоднородным, чем в установившемся режиме. Однако, с течением времени диффузия исходного вещества A_1 в порах в некоторых случаях может привести к выравниванию его концентрации в пористой грануле катализатора. В результате и возникает явление исчезновения "мертвой зоны". Повторно такая зона возникает с течением времени уже при больших значениях параметра Тиле.

Характерной особенностью всех зависимостей $\phi(t)$ является то, что все они выходят с течением времени на горизонтальную асимптоту. Эти асимптотические значения для изотермической параллельной реакции (1) (т.е. при $\Delta H_1 = \Delta H_2 = 0$) совпадают с данными работ [15, 16].

Полученные результаты важны для оптимизации конкретных гетерогенных каталитических процессов, протекающих по параллельной схеме (1) в пористых гранулах катализатора, так как в настоящее время переходные и искусственно создаваемые нестационарные режимы широко используются в промышленности для интенсификации подобных реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thiele E.W.* // Ind. Eng. Chem. 1939. V. 31. № 7. P. 916.
2. *Wheeler A.* // Adv. Catal. 1951. V. 3. P. 250.
3. *Темкин М.И.* // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 2. С. 504.
4. *Темкин М.И.* // Там же. 1981. Т. 22. № 4. С. 1072.
5. *Темкин М.И.* // Там же. 1983. Т. 24. № 5. С. 1270.
6. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
7. *Андреев В.В., Кольцов Н.И.* // Докл. РАН. 1993. Т. 332. № 5. С. 581.
8. *Андреев В.В., Кольцов Н.И., Возяков В.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. Вып. 11. С. 61.
9. *Satterfield C.N., Sherwood T.K.* The Role of Diffusion in Catalysts. London: Addison-Westley, 1963. 260 p.
10. *Aris R.* The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts. Oxford: Clarendon Press, 1975. V. 1. 443 p.
11. *Малиновская О.А., Бесков В.С., Слинько М.Г.* Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1975. 268 с.
12. *Матрос Ю.Ш.* Нестационарные процессы в каталитических реакторах. Новосибирск: Наука, 1982. 258 с.
13. *Andreev V.V.* // Mendeleev Communications. 1997. P. 35.
14. *Андреев В.В., Грищай В.И.* // Математическое моделирование. 2005. Т. 17. № 6. С. 3.
15. *Андреев В.В., Алексеев Б.В., Кольцов Н.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. Вып. 11–12. С. 52.
16. *Андреев В.В.* Физико-химическая гидродинамика процессов на пористых гранулах катализатора: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Чебоксары. 1994. 109 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 634–639

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.11+541.124+541.126+541.128

РОЛЬ САМОИНГИБИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ГОРЕНИЯ

© 2006 г. В. В. Азатян*, И. А. Болодьян**, Ю. Н. Шебеко**, В. Ю. Навценя**, А. Ю. Шебеко**

*Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Черноголовка Московской области

**ФГУ ВНИИПО МЧС России, Балашиха Московский области

E-mail: azatyan@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 10.05.2005 г.

Показано, что отсутствие корреляции между теплотой сгорания веществ и характеристиками их горения обусловлено особенностями конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей, в том числе – частичным участием горючего в ингибировании процесса своего окисления. В качестве примеров рассмотрены различия характеристик интенсивности горения углеводородов и водорода при атмосферном давлении и механизмы развития цепной лавины в этих процессах.

Распространение пламени – одно из важнейших закономерностей процессов горения. Известно, что ламинарное распространение пламени является по существу послойным самовоспламенением (например, [1–4]). Известно также, что самовоспламенение может быть результатом как прогрессирующего ускорения саморазогрева реакционной смеси в результате повышения температуры (тепловое самовоспламенение), так и лавинообразного размножения активных промежуточных продуктов в их периодически повторяющихся реакциях с исходными реагентами и иногда также между собой [1, 4]. Длительное время считалось, что роль разветвленно-цепного механизма реакции в газофазном горении важна только при давлениях в сотни раз ниже атмосферного, в условиях, в которых практически нет саморазогрева реакционной системы. Единственным же фактором, определяющим горение при давлениях выше нескольких кПа и при наличии заметного саморазогрева, считали положительную обратную связь между саморазогревом системы и повышением температуры (например, [1–8]). До настоящего времени область давлений, соответствующую цепному воспламенению и горению, традиционно ограничивают первым и вторым критическими давлениями самовоспламенения (например, [1–5, 9–14]), что в десятки и сотни раз ниже атмосферного давления. Третий предел самовоспламенения, охватывающий атмосферное давление, до настоящего времени считают тепловым [1–4, 9–17].

В теории горения при получении аналитических выражений химическую реакцию записывают в виде одностадийной, и редко двухстадийной реакции, считая саморазогрев единственной причиной самоускорения процесса. Зависимость скорости реакции от температуры представляют законом Аррениуса:

$$W/[A][B] = k^{\circ}\exp(-E/RT),$$

где [A] и [B] – концентрации исходных молекулярных реагентов, k° – предэкспоненциальный множитель константы скорости, E – энергия активации, T – температура, R – газовая постоянная.

При численном моделировании горения часто в кинетическую схему процесса среди большого числа всевозможных реакций включают также такие, которые в принципе можно считать стадиями цепи. Однако, при этом, если давление превышает сотые доли атмосферного давления, горение считают не цепными, а тепловыми (например, [14–16]). В ряде работ отмечена важная роль цепного механизма в горении при наличии саморазогрева. Однако, часто реакция записывается в виде одной стадии, и соответственно самоускорение процесса приписывается к саморазогреву. В некоторых же работах (например, [18, 19]) отрицается даже основное положение теории разветвленно-цепных процессов – способность цепной лавины привести к самовоспламенению в отсутствии саморазогрева.

Одной из часто встречающихся форм отрицания роли цепной лавины является утверждение о согласии экспериментальных данных с расчетом, проведенным без учета разветвления и обрыва цепей. Действительно, такое утверждение равносильно тому, что не учтенный цепной фактор не играет роли. Между тем, такого типа согласие наблюдается лишь при рассмотрении частной закономерности в узкой области условий протекания процесса, особенно когда число входных расчетных параметров велико или один из них определен в том же эксперименте.

В качестве мотивировки пренебрежения цепной лавиной в процессах газофазного горения при сколько-нибудь значительных давлениях, т.е. в условиях саморазогрева, утверждают, что скорость реакции зависит от температуры экспоненциально, в то время как зависимость от концентраций реагентов является лишь степенной функцией [2, 4, 20]. В [21–23] показано, что с повышением температуры в ходе горения роль цепной лавины не уменьшается, а возрастает. Вызвано это ростом концентрации активных промежуточных частиц в ходе развивающегося цепного горения и усилением темпа этого роста из-за саморазогрева системы. Экспериментально установлено, что саморазогрев не только не является необходимым для цепного воспламенения, но в условиях, в которых разветвление цепей превалирует над обрывом, цепное воспламенение происходит даже в монотонно охлаждаемой горючей смеси. В настоящее время известно, что при атмосферном и повышенных давлениях все режимы горения, в том числе детонация, могут быть ингибированы, причем, эффективность ингибитора определяется его способностью обрывать реакционные цепи (например, [22–26]). В работе [23] указано на ряд фундаментальных закономерностей газофазного горения, которые даже в условиях сильного саморазогрева принципиально не объяснимы в рамках теории, не учитывающей цепную лавину. Примерами являются сильное влияние малых примесей многих соединений на горение и отсутствие корреляции между теплотой сгорания веществ и характеристик интенсивности их горения. Эти и другие закономерности получили объяснение на базе теории, учитывающей ведущую роль цепной лавины в процессах газофазного горения и взрыва (например, [21–23]).

Настоящая работа посвящена проблеме несоответствия характеристик интенсивности горения газов теплоте сгорания.

В [23, 27] показано, что в условиях третьего предела самовоспламенения, также как и при распространении пламени в трубах характерное время реакции H_2 с O_2 без участия реакционных цепей в тысячи раз превышает характерное время теплоотвода, в результате чего саморазогрев реакционной смеси не превышает несколько градусов и, поэтому вопреки сложившимся представлениям, не может привести к тепловому воспламенению. Показано также, что причиной самовоспламенения в этих условиях является превышение скорости разветвления реакционных цепей над скоростью их обрыва, приводящее к цепной лавине. Цепным является и послойное воспламенение в ламинарном распространении пламени.

Явление ингибирования процессов горения и взрыва, роль цепной лавины в отсутствии корреляции между параметрами, характеризующими чувствительность горючих смесей к источникам инициирования воспламенения, а также интенсивность горения, с одной стороны, и теплота их сгорания, с другой, ниже анализируется на примерах окисления водорода и углеводородов.

Реакции разветвления и обрыва цепей, определяющие способность смесей водорода с воздухом к воспламенению и интенсивному горению

В отсутствие химически активных примесей горение H_2 с O_2 при атмосферном давлении определяется следующими основными реакциями [1, 5, 23]:

$$H_2 + O_2 = H + HO_2 \quad (0)$$

$$H + O_2 = OH + O \quad (I)$$

$$OH + H_2 = H_2O + H \quad (II)$$

$$O + H_2 = HO + H \quad (III)$$

$$H + O_2 + M = HO_2 + M, \quad (IV)$$

$$HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H, \quad (V)$$

$$HO_2 + H = OH + OH, \quad (VI)$$

$$HO_2 + OH = H_2O + O_2. \quad (VII)$$

$$HO_2 + O = HO + O_2. \quad (VIII)$$

$$HO_2 \longrightarrow HO_s \quad (IX)$$

$$H \longrightarrow H_s. \quad (X)$$

Индекс "s" в реакциях (IX) и (X) указывает на адсорбированное состояние частиц.

В отличие от обратных реакций (II) и (III), обратная реакция (I) играет весьма важную роль в развившемся горении. Однако на критических условиях воспламенения обратные реакции (II), (III) роли не играют [23]. Обрыв реакционных цепей определяется реакцией (IV), поскольку радикалы HO_2 частично погибают на поверхности реакционной камеры или рекомбинируют между собой. Другая же часть этих радикалов вступает в реакции (VI)–(VIII).

Условием цепного самовоспламенения, лежащего в основе ламинарного распространения пламени, является превышение скорости разветвления цепей над скоростью обрыва, которое на основе приведенного выше механизма записывается в следующем виде:

$$2k_1[O_2]\alpha_1\alpha_2 \geq k_4[O_2][M]\beta + k_{10}. \quad (1)$$

В этом выражении $[O_2]$ и [M] – концентрации O_2 и всей газовой смеси соответственно, k_1, k_4 и k_{10} – константы скорости реакций соответствующих номеров, α_1, α_2 доли радикалов OH и атомов O соответственно, вступающих не в реакции обрыва (VII) и (VIII), а в реакции развития цепей (II) и (III), β – доля тех радикалов HO_2, которые вступают в реакции обрыва цепей, т.е. в реакции (VII),

(VIII) и адсорбируются на поверхности. Очевидно, что например, величина α_1 равна отношению скорости реакции (II) к сумме скоростей всех реакций радикалов OH. Аналогичным образом определяются величины α_2 и β.

Таким образом, левая и правая части выражения (1) представляют собой скорости размножения и гибели активных промежуточных частиц при единичной концентрации разветвляющего носителя цепей – атомарного водорода. Благодаря большим величинам k_2 и k_3 в смесях, богатых водородом, величины α_1 и α_2 практически равны единице. Из выражения (1) видно, что в таких смесях при атмосферном давлении критическое условие воспламенения не зависит от содержания кислорода, за исключением очень низких концентраций O_2, при которых в конкуренции разветвления и обрыва цепей роль гетерогенной гибели атомов H становится заметной.

Рассмотрим теперь концентрационные пределы распространения пламени. Для распространения зоны горения необходимо, чтобы не только произошло воспламенение в данном слое газа, но также чтобы благодаря своей интенсивности горение было способным инициировать воспламенение соседнего слоя. Согласно [21–23] интенсивности горения соответствует следующее выражение скорости развевтленно-цепной реакции:

$$W/[O_2]n_0 = k_p \exp \int_{t_0}^{t} \{[2k_1^\circ [O_2]\alpha_1\alpha_2 \times \times \exp(-E_1/RT) - k_4[O_2][M]\beta - k_{10}]\}dt, \quad (2)$$

где k_1° и E_1 – предэкспоненциальный множитель константы скорости и энергия активации реакции (I), t – время, n_0 – концентрация активных промежуточных частиц в момент t_0, после которого можно пренебречь образованием активных частиц в реакции только исходных молекулярных реагентов между собой.

Подынтегральная функция, находящаяся в показателе степени в выражении (2), представляет собой разность удельных скоростей разветвления (f) и обрыва (g) цепей. В отличие от теории неизотермических цепных процессов, выражение (2) учитывает изменение величин f и g в результате изменения в ходе реакции как концентраций реагентов, так и температуры.

Представив для удобства $[O_2]$ в правой части в виде произведения мольной доли кислорода (f_{O_2}) и суммарной концентрации смеси, последнее выражение можем представить в виде:

$$W/[O_2]n_0 = k_p \exp \int_{t_0}^{t} f_{O_2}\{[2k_1^\circ \alpha_1\alpha_2 \times \times \exp(-E_p/RT) - k_4[M]\beta - k_{10}]\}dt. \quad (2a)$$

В экспериментах по изучению распространении пламени в условиях постоянного давления увеличение содержания H_2 в исходной смеси сопровождается уменьшением f_{O_2}. Поскольку в смесях, богатых водородом, α_1 и α_2 очень близки к единице, то, как это видно из выражения (2а), уменьшение значения f_{O_2} приводит к экспоненциальному уменьшению скорости реакции горения. При превышении содержания в воздухе 75% (содержание O_2 в смеси менее 5%), скорость реакции становится настолько малой, что горение оказывается не способным обеспечить воспламенение соседнего слоя, и распространение пламени становится невозможным. Этим определяется верхний концентрационный предел распространения пламени в водородо-воздушной смеси. В уменьшение подынтегральной функции при сильном увеличении доли водорода свой вклад вносит также увеличение константы скорости тримолекулярной реакции (IV), поскольку в качестве третьего тела молекула H_2 эффективнее молекул N_2 и O_2 [28, 29].

Водородо-воздушным смесям, бедным горючим, соответствуют уменьшенные доли тех радикалов OH и атомов O, которые вступают в реакции развития цепей (II) и (III), т.е. в таких смесях α_1 и α_2, заметно меньшие единицы. Вместе с тем в таких бедных водородом смесях уменьшена скорость реакции (V) и, соответственно, увеличена доля радикалов HO_2, приводящих к обрыву цепей, т.е. увеличена β. Поэтому, подынтегральная функция в (2а) мала. В результате этого мала также скорость реакции, и интенсивность горения низка. Это является причиной того, что при мольных долях H_2 ниже 5% при начальной температуре смеси ≈293 K воспламенение, инициированное в данном месте реакционного объема, оказывается не способным вызвать горение следующих слоев свежей смеси. Такое содержание водорода в исходной смеси соответствует нижнему концентрационному пределу распространения пламени.

Для обсуждения причин меньшей горючести метана по сравнению с водородом рассмотрим сначала механизм ингибирования метаном горения водорода.

Механизм влияния примесей метана на горение водорода

Ингибирование горения водорода малыми добавками углеводородов является следствием того, что свободные радикалы, образованные в реакциях носителей цепей горения водорода – атомов H,

O и радикалов OH – с молекулой углеводорода, значительно меньше регенерируют активные частицы, способные интенсивно развивать реакционные цепи. Этот вывод подтверждается известными данными о меньшей способности органических радикалов реализовать разветвляющиеся реакционные цепи. Рассмотрим в качестве примера реакции метильных радикалов, образующихся в пламени водорода в реакциях атомов H, O и радикалов OH с CH_4:

$$H + CH_4 = H_2 + CH_3, \qquad (XI)$$

$$OH + CH_4 = H_2O + CH_3, \qquad (XII)$$

$$O + CH_4 = OH + CH_3. \qquad (XIII)$$

Энергия активации реакции увеличения свободных валентностей:

$$CH_3 + O_2 = CH_3O + O, \qquad (XIV)$$

близка к 130 кДж/моль, в то время как энергия активации реакции формально аналогичной реакции (I), не превышает 70 кДж/моль [28, 29]. Соответственно метильные радикалы значительно меньше способны привести к необходимому для разветвления цепей увеличению числа свободных валентностей в реакции с O_2. В способности развивать реакционные цепи радикалы CH_3O уступают радикалам OH еще сильнее. Действительно, энергия активации реакции продолжения цепи:

$$CH_3O + CH_4 = CH_3OH + CH_3 \qquad (XV)$$

близка к 80 кДж/моль. Энергия же активации соответствующей реакции (II) радикалов OH, равна лишь 22.7 кДж/моль [28, 29]. Таким образом, разность энергий активации реакций (XV) и (II) значительно больше разности энергий активаций реакций (XIV) и (I). При этом в реакции (XV) образуется радикал CH_3, который как мы видим, значительно меньше способен обеспечить развитие разветвленной цепи по сравнению с атомарным водородом. Кроме того, с реакцией (XV) конкурирует реакция образования малоактивного радикала HO_2

$$CH_3O + O_2 = CH_2O + HO_2, \qquad (XVI)$$

приводящая поэтому фактически к уничтожению носителя цепей.

Атомарный водород в процессе горения метана появляется в основном в результате окисления формальдегида:

$$CH_2O + O_2 = HCO + HO_2, \qquad (XVII)$$

$$HCO + O_2 = CO + HO_2, \qquad (XVIII)$$

$$OH + CO = CO_2 + H. \qquad (XIX)$$

Протеканием реакций (XVIII) и (XIX) и участием образующегося атомарного водорода в акте (I) размножения активных частиц обусловлено изменение режима горения метана, что иногда в литературе называют переходом во второй этап его горения.

Таким образом, в результате того, что по сравнению с атомарным водородом метильные радикалы в меньшей степени способны регенерировать активные носители цепей (атомы H, O и радикалы OH), реакции (XI)–(XIII) являются в основном обрывом реакционных цепей процесса горения водорода. Этот обрыв учитывается присутствием дополнительного положительного слагаемого $k_{In}[CH_4]$ в правой части формулы (1), где k_{In} – эффективная величина константы скорости ингибирования. В подынтегральные же функции выражений (2) и (2a) это слагаемое входит с отрицательным знаком и указывает на уменьшение интенсивности горения. Соответственно для обеспечения выполнения условий послойного воспламенения в богатых горючим смесях требуется увеличить концентрацию O_2. Поскольку суммарная концентрация начальной смеси неизменна, то достигается это за счет уменьшения содержания H_2, что означает уменьшение верхнего концентрационного предела под воздействием ингибитора.

В области же нижнего концентрационного предела, т.е. в условиях дефицита H_2 и избытка O_2, реакция (I) не лимитирует скорость разветвления цепей. В таких смесях лимитирующими являются реакции атомов O и радикалов OH с H_2. Поэтому дополнительный отрицательный член $-k_{In}[CH_4]$ в (2a) указывает на необходимость повышения содержания водорода для увеличения дробей α_1 и α_2, которые в таких условиях заметно меньше единицы. Это означает повышение нижнего концентрационного предела.

Таким образом, в отличие от традиционного, чисто теплового подхода, учет определяющей роли цепной лавины, конкуренции размножения и гибели активных промежуточных частиц в воспламенении и горении позволяет описать экспериментальные данные по сужению концентрационной области распространения пламени под воздействием ингибиторов.

Подобно метану другие насыщенные углеводороды в пламени водорода вступают в реакции, аналогичные реакциям (XI)–(XIII). Реакции образующихся при этом алкильных радикалов во многом аналогичны реакциям метильного радикала. Основное различие в величинах констант скорости. В хорошем согласии с теорией неизотермических цепных процессов, эксперимент показывает, что при близких по характеру механизмах превращения радикалов, образующихся из молекулы ингибитора, чем больше константы скорости реакций H, O и OH с углеводородом, тем больше эффект ингибирования [23, 24].

Влияние самоингибирования на воспламеняемость углеводородов воспламенению и интенсивность их горения

Из факта ингибирования углеводородами горения водорода совершенно очевидно, что меньшая способность алкильных радикалов обеспечить разветвление и продолжение цепей по сравнению с атомами H является основной причиной более низкой воспламеняемости углеводородов по сравнению с водородом. Реакции H, O и OH, аналогичные реакциям (XI)–(XIII), в процессах горения углеводородов служат начальными актами ингибирования, в которых ингибитором служит само горючее, т.е. углеводород. Таким образом, самоингибирование горения органических соединений – основная причина их меньшей способности к воспламенению и интенсивностью горения по сравнению с водородом. При этом фактически не играет роли то обстоятельство, что при сгорании одинакового числа молей горючего (т.е. в единице объема газа) углеводород выделяет в несколько раз больше тепла.

С самоингибированием протекают также горение других классов органических соединений, горючесть которых меньше горючести водорода. Значительное превышение мольной теплоты их сгорания над мольной теплотой сгорания водорода не играет роли также в этих случаях.

Очевидно, что самоингибирование влияет не только на рассмотренные выше критические условия распространения пламени, но также на другие характеристики и закономерности горения в различных его макрокинетических режимах. Например, уменьшение разности скоростей разветвления и обрыва цепей увеличивает период задержки воспламенения, замедляет развитие начавшейся реакции горения и соответственно достижение той температуры, при которой происходит цепное воспламенение. Очевидно, что в результате этого уменьшается скорость распространения пламени. Это и наблюдается в эксперименте: максимальные скорости распространения пламени в смесях углеводородов с воздухом в несколько раз меньше максимальной скорости распространения пламени в водородо-воздушных смесях [5, 30].

Рассмотрим теперь роль самоингибирования в возникновении цепно-теплового взрыва. Как известно, в этом режиме горения наряду с цепной лавиной реализуется также условие теплового взрыва. Уменьшение подынтегральной функции в выражениях (2) и (2а), вызванное наличием отрицательных членов $-k_{In}[CH_4]$, приводит не только к экспоненциальному уменьшению скоростей горения тепловыделения, но обусловливают также резкое ослабевание зависимости этих скоростей от температуры. Действительно, с уменьшением подынтегральной функции экспоненциально уменьшается также величина dW/dT, являющаяся мерой температурной зависимости скорости. Соответственно затрудняется переход цепного горения в режим цепно-теплового взрыва, предсказанного и обнаруженного в работах [20, 31]. Этот режим реализуется в развивающемся цепном горении при выполнении условия теплового взрыва сформулированного в [32] при рассмотрении нецепных реакций:

$$q_+ > q_- \quad (1)$$

$$dq_+/dT > dq_-/dT. \quad (2)$$

В этих выражениях q_+ и q_- – скорости тепловыделения и теплоотвода соответственно.

При нарушении условия (4) под воздействием ингибитора становится невозможным также переход дефлаграции в детонацию.

Таким образом, способность веществ к воспламенению, основные характеристики горения, определяются не теплотой сгорания, а скоростью цепного процесса, которая зависит в первую очередь от химического механизма. Скорость цепного горения определяет, в том числе, величину и скорость саморазогрева, который в свою очередь усиливает цепную лавину. Заметим, что упомянутое выше утверждение о степенном характере зависимости скорости реакции горения от концентраций реагентов, приводимое в качестве мотивировки игнорирования цепной лавины, не только не учитывает резкое усиление этой лавины в ходе саморазогрева реакционной смеси, но само является лишь допущением о нецепном характере реакции. Действительно, степенной характер зависимости скорости реакции от концентраций реализуется только в реакциях самых простых типов. В разветвленно-цепных же реакциях концентрации носителей цепей сильно (фактически экспоненциально) зависят от концентраций исходных реагентов [1]. Соответственно зависимость скорости этого типа реакций от концентраций никак не является степенной функцией. В отличие от теории, учитывающей только саморазогрев системы в качестве ускоряющего реакцию фактора в газофазном горении, учет определяющей роли цепной лавины, конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей позволяет объяснить наблюдаемые закономерности горения при наличии саморазогрева и, в том числе распространения пламени.

Работа выполнена при поддержке фонда Президиума РАН № 7П, Программы "Новые подходы к химии топлив и химической энергетике".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.

2. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 491 с.
3. *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, взрывы и пламя в газах. М.: Мир, 1968.
4. *Lewis B., Von Elbe G.* Combustion, explosions and flame in gases. N.Y.–L.: Acad. Press, 1987. 592 p.
5. Химическая энциклопедия. М.: Российская энциклопедия, 1984 Т. 1. С. 326.
6. *Schwenz R.W., Gilbert J.V., Coombe R.D.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 207. P. 526.
7. *Korzhavin A.A., Bunev V.A., Babkin V.S. et al.* // Gaseous and Heterogeneous Detonations. Science to Applications. ENAS Publishers. Moscow. 1999. P. 255.
8. *Longning H.E.* // Combust. Flame. 1997. V. 108. № 4. P. 401.
9. *Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.Б., Махвиладзе Г.М., Либрович В.Н.* Математическая теория горения. М.: Наука, 1981. 419 с.
10. Физическая энциклопедия. М.: Изд-во Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 267.
11. *Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И.* Курс химической кинетики. М.: Изд-во МГУ, 1995. 347 с.
12. *Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И.* Химическая кинетика. М.: Химия, 2000. 566 с.
13. Химическая энциклопедия. М.: Рос. энциклопедия, 1998. Т. 5. С. 345.
14. *Maas U., Warnatz J.* // Comb. Flame. 1988. V. 74. № 1. P. 102.
15. *Гонтковская В.Т., Гордополова И.С., Озерковская Н.И.* // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24. № 1. С. 53.
16. *Варнатц Ю., Маас У., Дибба Р.* Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М.: Физматлит, 2003. 351 с.
17. *Пурмаль А.П.* А, Б, В... химической кинетики. М.: Изд-во ИКЦ "Академкнига", 2004. 295 с.
18. *Jang C.E., Gray B.F.* // 11th Intern. Symp. on Combustion. Pittsburgh. 1967. P. 1099.
19. *Веденеев В.И., Гершензон Ю.М., Саркисов О.М.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 1. С. 116.
20. *Новожилов Б.В.* // Хим. физика. 1995. Т. 14. С. 35.
21. *Азатян В.В.* // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 2. С. 272.
22. *Азатян В.В.* // Там же. 1996. Т. 37. № 4. С. 512.
23. *Азатян В.В.* // Там же. 1999. Т. 40. № 6. С. 812.
24. *Azatyan V.V., Shebeko Yu.N., Nabvtsenya V.Yu. et al.* Proceedings of the Third Asia–Oceania Symposium. Singapore. 1998. P. 131.
25. *Азатян В.В., Вагнер Г.Г., Ведешкин Г.К.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 1044.
26. *Азатян В.В., Болодьян И.А., Навценя В.Ю., Шебеко Ю.Н.* // Там же. 2002. Т. 76. № 5. С. 775.
27. *Азатян В.В.* // Там же. 2005. Т. 79. № 6.
28. *Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. et al.* // Comb. Flame. 1994. V. 98. № 1. P. 59.
29. *Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. № 2. P. 411.
30. Пожаро-взрывобезопасность веществ и материалов и средства пожаротушения. Справочник / Под ред. А.Я. Корольченко и А.Н. Баратова. М.: Химия, 1990. Т. 1.
31. *Азатян В.В., Калачев В.И., Копылов С.Н. и др.* // Хим. физика. 1998. Т. 17. С. 117.
32. *Семенов Н.Н.* // Успехи физических наук. 1940. Т. 23. С. 251.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 640–645

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА РАЗМЕР ЧАСТИЦ Co В КОБАЛЬТ-НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2006 г. П. А. Чернавский, Г. В. Панкина, В. В. Лунин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: chern@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 31.05.2005 г.

Рассмотрено влияние различных факторов в процессе приготовления Co-нанесенных катализаторов на функцию распределения частиц Co по размерам. Показано, что температура сушки, температура прокаливания, а также скорость потока газа при прокаливании существенным образом влияют на средний размер частиц Co. Установлено также, что парциальное давление водорода при восстановлении влияет на вид функции распределения частиц Co по размерам. Отмечено, что с ростом парциального давления водорода наблюдается увеличение доли малых частиц, и наоборот, уменьшение парциального давления водорода приводит к обогащению системы крупными частицами кобальта.

Катализаторы синтеза Фишера–Тропша (СФТ) на основе кобальта представляют наибольший коммерческий интерес, благодаря сравнительно высокой активности и селективности по отношению к линейным углеводородам и низкой стоимости по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов.

Активная фаза (металлический Co) обычно наносится на инертный носитель с развитой поверхностью. Значительное число патентов, касающихся методов приготовления катализаторов СФТ свидетельствует об эмпиричности подхода к решению этой задачи, что обусловлено недостаточным пониманием сложных топохимических процессов, сопровождающих синтез катализаторов. Кроме того, до настоящего времени остается открытым вопрос о зависимости селективности СФТ от размера частиц Co, при этом имеют место диаметрально противоположные точки зрения. Так, Иглесиа (Iglesia) с сотрудниками [1] полагают, что селективность процесса не зависит от диаметра частиц Co. В то же время, ряд авторов считают, что существует оптимальный размер частиц Co [2] при котором достигается максимальная селективность по углеводородам с числом углеродных атомов больше 5 (C_5^+). Природа носителя, по всей видимости, тоже играет важную роль и влияет на селективность [3]. Некоторые авторы полагают, что это влияние состоит во взаимодействии Co с носителем [4]. Отметим, однако, что все вышеперечисленные аспекты тесно взаимосвязаны между собой и, скоре всего, нельзя выделить какой-то один фактор, определяющий селективность и активность Co-нанесенных катализаторов СФТ.

В общем случае способность к восстановлению и дисперсность металлической фазы зависят от природы носителя [5], метода приготовления [6], концентрации металла [7], температурного режима на различных этапах приготовления катализатора [8]. Наиболее сложными для интерпретации остаются такие факторы как температурный режим предварительной сушки, прокаливания и восстановления [9]. В настоящем сообщении внимание будет сосредоточено в основном на стадиях сушки, прокаливания и восстановления.

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 CARIACT производства фирмы Fujisilysia chemical ltd. марки Q-6 с узким распределением пор по размерам, а также отечественный силикагель марки С-80. Распределение пор по размерам, а также удельную поверхность силикагеля определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на абсорбтометре ASAP 2010. Средний размер пор составил 6 нм при удельной поверхности 450 м^2/г для силикагеля Q-6 и 80 м^2/г при среднем диаметре пор 50 нм для силикагеля С-80. После пропитки катализаторы сушили в токе воздуха при 80°C в течение 4 ч. В качестве варьируемых параметров процедуры получения ка-

тализатора использовали температуру прокаливания, скорость нагрева до заданной температуры, продолжительность прокаливания, а также объемную скорость потока воздуха. После окончания процедуры прокаливания температуру реактора устанавливали равной 500°C и заменяли ток воздуха на Ar. После непродолжительного промывания реактора аргоном (5 мин) исследуемый образец восстанавливали в токе водорода при 500°C до достижения максимальной степени восстановления. Степень восстановления определяли по намагниченности образца в условиях in situ.

В качестве реактора использовали измерительную ячейку вибрационного магнитометра, представляющую собой проточный микрореактор объемом 1 мл. Исследуемый образец неподвижно закрепляли между двумя мембранами из пористого кварца. Масса образца составляла 30 мг. По окончании восстановления исследуемый образец охлаждали до температуры 100°C и заменяли ток H_2 на Ar с целью удаления адсорбированного на поверхности Co водорода. При этом наблюдался незначительный рост намагниченности. После установления постоянного значения намагниченности образец охлаждали до 10°C в токе Ar. Оценку размеров частиц Co проводили методом исследования полевых зависимостей. Измерения коэрцитивной силы H_c и остаточной намагниченности проводили при температуре 7°C. Намагниченность насыщения σ_s определяли методом экстраполяции к бесконечному полю в координатах $1/H$–σ_s.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение размеров частиц Co

Для оценки верхней границы размеров частиц металлического Co использовали зависимость коэрцитивной силы H_c от размера частиц Co. Известно [10], что зависимость H_c от размера частиц ферромагнетика имеет вид кривой с максимумом. Для Co максимум H_c соответствует размеру ~20 нм (однодоменные частицы) [11]. При уменьшении размера частиц от 20 нм наблюдается резкое уменьшение H_c. При переходе в суперпарамагнитное состояние H_c обращается в ноль. Для частиц, размер которых больше 20 нм (многодоменные частицы) с увеличением размера частиц также наблюдается уменьшение H_c, но до некоторого предела, соответствующего массивному металлу.

Известно [12], что при низкотемпературном окислении металлов наблюдается образование тонких оксидных пленок. Кинетика образования тонких пленок оксида при пониженных температурах сравнительно хорошо описывается теорией Кабрера–Мотта [13]. Теория предсказывает существование некоторой критической температуры, ниже которой пленка достигает предельной

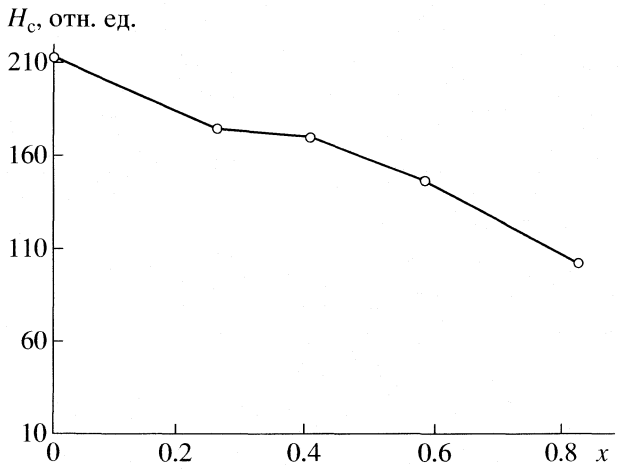


Рис. 1. Зависимость коэрцитивной силы H_c от доли окисленного Co(x) для Co/Q-6.

толщины несколько десятков ангстрем, после чего ее быстрый рост прекращается. Каждой температуре ниже критической соответствует некоторая толщина оксидной пленки δ, которая определяется следующим законом:

$$\delta = Veb/(W - 39kT), \quad (1)$$

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 (1) следует, что предельная толщина существует лишь при температурах, меньших $W/39k$. Проведенные нами эксперименты показали, что при $T <$ < 473 K процесс роста оксидной пленки прекращается после достижения некоторой толщины, зависящей от температуры [14]. Таким образом, в результате низкотемпературного окисления на поверхности наночастиц Co образуется тонкая пленка оксида, которая препятствует дальнейшему окислению частиц Co. При этом частицы Co, диаметр которых меньше, либо равен 2δ, окисляются полностью. Диаметр остальных частиц уменьшается на 2δ. Таким образом, в исследуемой системе в результате окисления происходит уменьшение максимального размера частиц Co.

В соответствии с вышесказанным, изменение коэрцитивной силы в результате окисления частиц Co будет происходить в сторону увеличения H_c в случае, если система содержит частицы, размер которых превышает 20 нм, или в сторону уменьшения H_c, если система состоит из частиц, размер которых менее 20 нм.

На рис. 1 приведена зависимость H_c от доли окисленного Co для Co/Q-6, где за единицу принимали количество металлического Co после восстановления. Обращает на себя внимание тот факт, что коэрцитивная сила уменьшается по мере окисления Co для всех катализаторов вне зависимости от условий приготовления. Отсюда следует вывод, что катализатор Co/Q-6 не содержит частиц Co, размер которых превышает 20 нм. Аналогичный результат был получен и для катализатора Co/C-80.

Другой важной характеристикой системы может служить отношение остаточной намагниченности σ_r к намагниченности насыщения σ_s [15]. Доля суперпарамагнитных частиц при условии, что система не содержит многодоменных частиц, может быть определена из отношения:

$$\gamma = 1 - 2\sigma_r/\sigma_s. \qquad (2)$$

Распределения частиц Co по размерам находили по методике, предложенной в работе [16] для катализаторов 10% Co/C-80.

Влияние температуры сушки на размеры частиц кобальта

Как отмечено выше, совокупность параметров на каждой стадии приготовления катализатора влияет на параметры распределения частиц Co по размерам. Рассмотрим некоторые закономерности, которые позволяет установить магнитный гранулометрический анализ, проведенный после варьирования различных параметров приготовления катализатора Co/носитель.

Испарение воды из пористого носителя на стадии сушки контролируется капиллярными силами, поэтому скорость удаления воды определяется пористой структурой носителя и в общем случае тем меньше, чем меньше средний диаметр пор носителя. Конечный результат медленного испарения состоит в обогащении растворенным веществом мелких пор по направлению к центру пористой частицы. Однако быстрое испарение приводит к отложению растворенного вещества на внешней поверхности зерна. В любом случае скорость сушки будет зависеть от скорости потока осушающего газа. Последнее обстоятельство в работах, посвященных приготовлению катализаторов, вообще не рассматривается.

В работе [9] исследовалось влияние продолжительности и температуры сушки катализатора после процедуры пропитки носителя (силикагель) раствором нитрата кобальта на вид спектров ТПВ. Было показано, что увеличение времени сушки приводит к увеличению скорости поглощения водорода в интервале температур 300–600°C. К аналогичному результату приводит увеличение температуры сушки от 100 до 150°C. Авторы полагают, что уже в процессе сушки происходит частичный распад аквокомплексов кобальта, которые, в свою очередь, ответственны за образование водородной связи между аквокомплексом и силанольными группами поверхности силикагеля. Такие связи приводят в конечном итоге к образованию поверхностных силикатов кобальта, которые восстанавливаются до металла только при высоких температурах. Таким образом, увеличение времени и температуры сушки должно уменьшать вероятность образования поверхностных силикатов. Авторы, однако, не рассматривают влияния условий сушки на дисперсность кобальта.

Мы провели сравнение средних размеров частиц Co в катализаторах Co/Q-6, прокаленных и восстановленных в идентичных условиях, но предварительно высушенных в течение 1 ч при 150°C и 80°C. Измерения показали, что доля несуперпарамагнитных частиц уменьшается с 0.37 до 0.19, а H_c от 206 до 41 отн. ед. при увеличении температуры сушки от 80 до 150°C. Следовательно, при увеличении T сушки наблюдается уменьшение среднего размера частиц. Однако, наряду с уменьшением среднего размера наблюдается также уменьшение степени восстановления Co до металла от 0.7 до 0.5. В работе [9] отмечалось уменьшение количества водорода, пошедшего на восстановление при увеличении температуры сушки, что, по существу, означает уменьшение степени восстановления. Последнее обстоятельство связано, вероятно, с взаимодействием малых частиц оксида кобальта с силикагелем, а также с термодинамическими особенностями восстановления наночастиц оксидов [17]. Таким образом, с одной стороны увеличение температуры сушки приводит к уменьшению среднего размера частиц, с другой стороны при этом уменьшается степень восстановления.

Условия прокаливания

Влияние условий прокаливания на дисперсность Co исследовано недостаточно из-за чрезвычайной сложности топохимических процессов, сопровождающих разложение нитрата Co и последующее формирование частиц оксида, сопровождающееся взаимодействием с носителем.

Известно, что увеличение температуры прокаливания ведет к повышению роли оксид-оксидного взаимодействия [18]. Для таких носителей как силикагель и оксид алюминия оксид-оксидное взаимодействие приводит к образованию силикатов и алюминатов, соответственно. Аналогичным образом влияет и продолжительность прокаливания. Известно, что размеры гидроксокомплексов кобальта в порах силикагеля составляют 2–2.5 нм, а в процессе прокаливания происходит распад гидроксокомплексов с последующей агре-

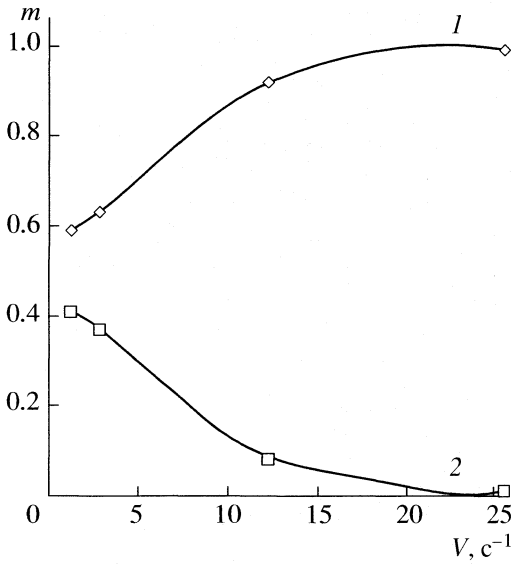


Рис. 2. Зависимость массовой доли (m) частиц Co (размеры 0–10 нм – *1* и 10–20 нм – *2*) от объемной скорости (v) потока воздуха для катализатора 10 мас. % Co/Q-6.

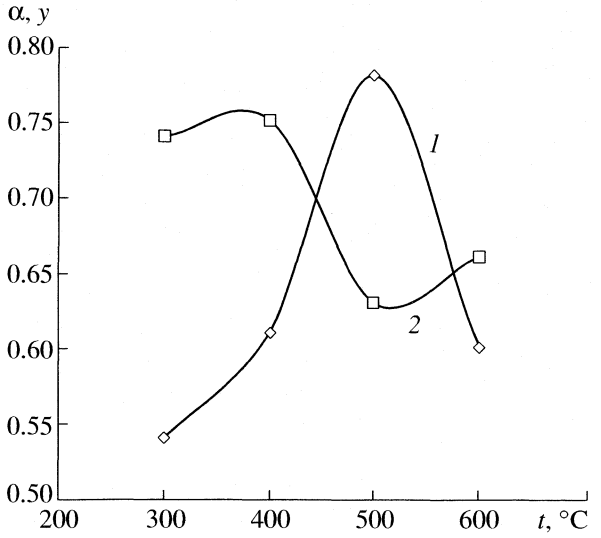


Рис. 3. Зависимости: *1* – степени восстановления (α) и *2* – доли суперпарамагнитных частиц Co(y) от температуры прокаливания для катализатора 10 мас. % Co/Q-6 после восстановления при 500°C.

гацией оксида в сравнительно крупные частицы Co_3O_4 [19]. Окончательный размер частиц Co_3O_4 определяется размером пор силикагеля. Процесс прокаливания сопровождается также частичным переходом оксида Co_3O_4 в CoO при температуре выше 350°C [20]. При этом CoO взаимодействует с SiO_2, образуя силикат $CoSiO_3$. Отмечается, что высокая концентрация NO_x в порах носителя при разложении нитрата ведет к образованию крупных частиц Co_3O_4, и напротив, понижение концентрации NO_x способствует образованию поверхностных силикатов [21]. Регулировать концентрацию NO_x в зоне разложения нитрата Co в процессе прокаливания можно, изменяя скорость потока воздуха через катализатор. Мы показали, что увеличение скорости потока воздуха приводит, как и следовало ожидать, к значительному уменьшению размера частиц Co и падению степени восстановления.

На рис. 2 приведена зависимость массовой доли частиц с размерами от 0 до 10 нм и от 10 до 20 нм от объемной скорости потока воздуха для катализатора 10 мас. % Co/Q-6 после восстановления при 500°C в течение 1 ч в токе H_2 (50 см^3/мин). Из рис. 2 видно, что с увеличением объемной скорости потока воздуха в процессе прокаливания растет доля частиц Co с размером <10 нм и уменьшается доля частиц с размером от 10 до 20 нм.

Менее очевидным образом влияет на распределение частиц Co температура прокаливания. На рис. 3 приведена зависимость степени восстановления от температуры прокаливания. На этом же графике приведена зависимость доли частиц с размерами <10 от температуры прокаливания. С ростом температуры прокаливания после последующего восстановления наблюдается экстремальная зависимость степени восстановления от температуры прокаливания. Причем, наибольшая степень восстановления достигается для частиц с размерами от 10 до 20 нм, т.е. сравнительно крупных частиц Co при температуре прокаливания 500°C. С уменьшением температуры прокаливания до 300°C растет доля более мелких частиц, менее 10 нм, однако степень восстановления при этом не превышает 60%. Здесь наблюдается та же закономерность, что наблюдалась при рассмотрении влияния температуры сушки на размер частиц Co. Чем меньше размер частиц, тем ниже степень восстановления при прочих равных условиях.

Условия восстановления

Как было показано выше, парциальное давление водорода в процессе восстановления определяет средний размер частиц Co. Проведенные нами исследования показали, что парциальное давление водорода существенным образом влияет на вид распределения частиц Co. На рис. 4 приведена полученная нами экспериментальная функция распределения для катализатора 10 мас. % Co/C-80, восстановленного при двух различных парциальных давлениях водорода при 500°C. В одном случае использовался чистый водород при атмосферном давлении, а в другом – смесь H_2 с Ar, содержащая 5 об. % H_2. И в том, и в другом случае наблюдается бимодальное распределение частиц Co по размерам. При использовании чистого водорода наблюдается рост удельного объема час-

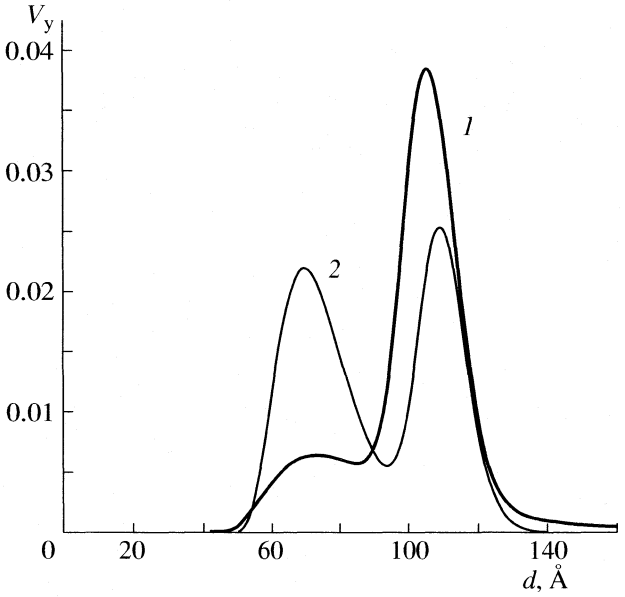


Рис. 4. Функции распределения частиц Co по размерам для катализатора 10 мас. % Co/C-80 (C-80 – силикагель с поверхностью 80 м^2/г и диаметром пор 50 нм), восстановленного при двух различных парциальных давлениях водорода при 500°C: *1* – H_2/Ar, *2* – H_2; V_y – удельный объем частиц данного размера.

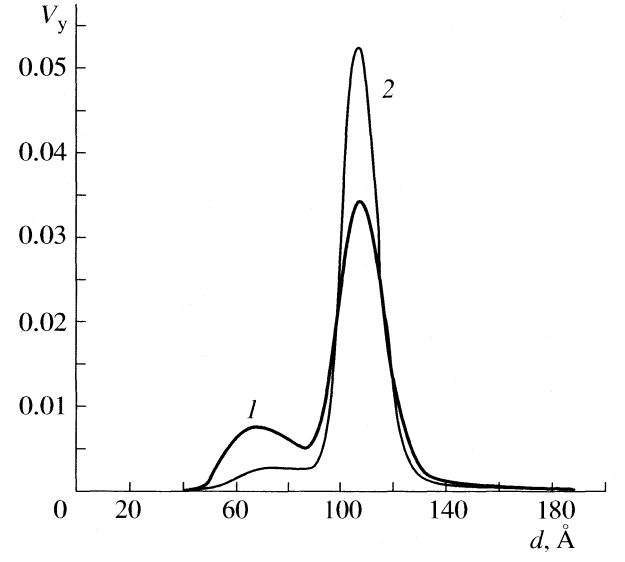


Рис. 5. Функции распределения частиц Co по размерам, полученные после восстановления катализатора 10 мас. % Co/C-80 в чистом водороде (*1*) и в водороде, насыщенном парами воды (*2*) при 300°C.

тиц с размерами от 5 до 9 нм, и напротив, в случае пониженного парциального давления H_2 (H_2/Ar) превалируют частицы с размерами от 9 до 14 нм. Отсюда, в частности, следует, что часто используемая практика разбавления водорода азотом в процессе приготовления катализаторов может приводить к изменению среднего размера частиц в пользу более крупных частиц металла.

Скорость потока водорода очевидным образом влияет на размер частиц, поскольку локальная концентрация паров воды, выделяющейся в процессе восстановления, влияет на размер частиц металла. На рис. 5 приведены экспериментальные функции распределения частиц Co, полученные после восстановления катализатора 10 мас. % Co/C-80 в чистом водороде и в водороде, насыщенном парами воды при 300°C.

Скорость нагрева до заданной температуры восстановления существенно влияет на распределение частиц по размерам. При высоких скоростях нагрева наблюдается увеличение доли крупных частиц. При заданной температуре увеличение времени восстановления также ведет к укрупнению частиц Co [14]. Что касается температуры восстановления, то влияние этого фактора на параметры распределения частиц Co по размерам остаются пока невыясненными, однако, можно предположить, что увеличение температуры восстановления будет способствовать протеканию двух противоположно направленных процессов. С одной стороны, рост температуры должен вести к спеканию частиц и, следовательно, к укрупнению последних. С другой стороны, рост температуры восстановления должен приводить к восстановлению более мелких частиц оксида, расположенных в узких порах носителя и, следовательно, доля частиц малых размеров должна расти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iglesia E., Soled S.L., Fiato R.A.* // J. Catal. 1992. V. 137. P. 212.
2. *Fu L., Bartholomew L.C.H.* // Ibid. 1985. V. 92. P. 376.
3. *Reuel R.C., Bartholomew L.C.H.* // Ibid. 1984. V. 85. P. 78.
4. *Ishihara T., Egichi K., Arai H.* // J. Mol. Catal. 1992. V. 72. P. 253.
5. *Chin R.L., Hercules D.M.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 360.
6. *Kraum M., Baerns M.* // Appl. Catal. 1999. V. 186. P. 189.
7. *Riva R., Miessner H., Vitali R., Del Piero G.* // Appl. Catal. 2000. V. 195. P. 111.
8. *Rosynek M.P., Polansky C.A.* // Appl. Catal. 1991. V. 73. P. 97.
9. *Van Steen E., Sewell G.S., Makhothe R.A. et al.* // J. Catal. 1996. V. 162. P. 220.
10. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 358 с.
11. *Sort J., Surinach S., Munoz J.S. et al.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 014421.

12. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. Т. 2. С. 275.
13. *Cabrera N., Mott N.F.* // Rep. Prog. Phys. 1949. V. 12. P. 163.
14. *Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лермонтов А.С., Лунин В.В.* // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. С. 718.
15. *Weil L.* // J. Chem. Phys. 1954. V. 51. P. 715.
16. *Sudarikova N., Perov N., Bagrets A. et al.* // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2004. V. 272–276. B2. P. 1565.
17. *Чернавский П.А.* // Журн. физ. хим. 2004. V. 78. P. 1416.
18. *Чернавский П.А., Лунин В.В.* // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. С. 531.
19. *Castner D.G., Watson P.R., Chan I.Y.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 3188.
20. *Khodakov A.Yu., Lynch J., Bazin D. et al.* // J. Catal. 2002. V. 206. P. 230.
21. *Coutler K.E., Sault A.G.* // J. Catal. 1995. V. 154. P. 56.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 646–652

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.3:542.971.3:547.592.12

ПРЕВРАЩЕНИЕ ТОЛУОЛА НА АЛЮМО-ОКСИДНЫХ И БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2006 г. О. В. Маслобойщикова, Е. Г. Хелковская-Сергеева, В. И. Богдан, Т. В. Васина, Л. М. Кустов

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

E-mail: lmk@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 18.07.2005 г.

Исследована активность Pt-, Rh- и Ni-катализаторов, нанесенных на Al_2O_3, а также вольфрамсодержащих катализаторов 20% $H_4SiW_{12}O_{40}/ZrO_2$ и 15% WO_x/ZrO_2 в реакциях гидрирования, раскрытия и изомеризации цикла в молекуле толуола в присутствии водорода. Установлено, что в изученных условиях (160–360°C, 2.2 МПа) на Rh/Al_2O_3 основными реакциями являются гидрирование толуола в метилциклогексан, гидрогенолиз в изогептаны и гидрокрекинг в алканы C_1–C_6. Отмечено, что на Pt-, Rh- и Ni-катализаторах на носителях с сильными кислотными свойствами наблюдается изомеризация шестичленного цикла в пятичленный и дальнейший гидрогенолиз (гидрокрекинг) алкилциклопентанов, однако выходы изомеров гептана не превышают 13%. Сделан вывод, что активность в гидрокрекинге Pt- и Rh-катализаторов на носителе с высокой кислотностью (WO_x/ZrO_2) значительно выше активности катализаторов на основе нанесенной гетерополикислоты. Установлено, что выходы продуктов гидрогенолиза (гидрокрекинга) на $Ni/WO_x/ZrO_2$ гораздо меньше по сравнению с Pt и Rh на том же носителе. Максимальный выход продуктов раскрытия циклов (изогептанов и *н*-гептана) получен при послойной загрузке двух катализаторов и достигает 58 мас. % при 300°C и давлении 2.2 МПа, что в 4.5 раза больше по сравнению с $Ni\text{-}Pt/WO_x/ZrO_2$ и в 2 раза выше, чем на 2% Rh/Al_2O_3. Сделан вывод, что гидродеметилирование не является основным направлением превращения толуола на всех изученных катализаторах.

Изменение требований к содержанию ароматических углеводородов в топливах повысило интерес к каталитическим процессам гидродеароматизации. Превращения бензола на бифункциональных катализаторах в присутствии водорода широко обсуждаются в литературе [1–5]. В зависимости от условий проведения реакции происходит гидрирование бензола или более глубокие его превращения, связанные с разрывом C–C-связей цикла. На Rh и Ir, нанесеных на Al_2O_3, основным направлением реакции при повышенных давлениях является раскрытие цикла с образованием *н*-гексана. На Pt- и Rh-катализаторах, обладающих сильными кислотными центрами, протекает изомеризация шестичленного цикла в пятичленный и дальнейший гидрогенолиз в 2- и 3-метилпентаны и *н*-гексан [1, 5]. В литературе обсуждаются следующие направления превращения толуола на металл-оксидных катализаторах: гидрирование, гидродеметилирование и диспропорционирование. Гидрированию толуола на Pt и Rh посвящены работы [6, 7]. Показано, что активность ароматических углеводородов (бензола, толуола, *п*-ксилола) в гидрировании уменьшается с увеличением числа метильных заместителей [6]. Из термодинамических данных известно [8], что при атмосферном давлении и 280°C равновесная смесь толуола и метилциклогексана (МЦГ) содержит по ~50% каждого компонента. При более низких температурах преобладает МЦГ, а при более высоких – толуол. Наряду с гидрированием на Pt-катализаторах при низких температурах 50–100°C происходит гидродеметилирование толуола в циклогексан [9]. Гидродеметилирование толуола в бензол при температурах выше 380°C исследовано в [10–12]. По уменьшению активности в гидродеметилировании металлы VIII группы располагаются в ряд [10]: Ni > Rh > Ir > Ru > Pt > Pd. На Rh/Al_2O_3 селективность разрыва C–C-связи метильной группы с кольцом в толуоле почти в 20 раз больше селективности разрыва C–C-связей кольца [11]. На Ir/Al_2O_3 наряду с гидродеалкилированием толуола в бензол происходит раскрытие цикла, протекающее через образование МЦГ [13].

Цель настоящей работы – изучение влияния природы металла (Pt, Rh, Ni) и кислотных свойств носителя (Al_2O_3, $H_4SiW_{12}O_{40}/ZrO_2$, WO_x/ZrO_2) на направления превращения толуола в условиях, при которых возможно раскрытие шестичленного цикла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

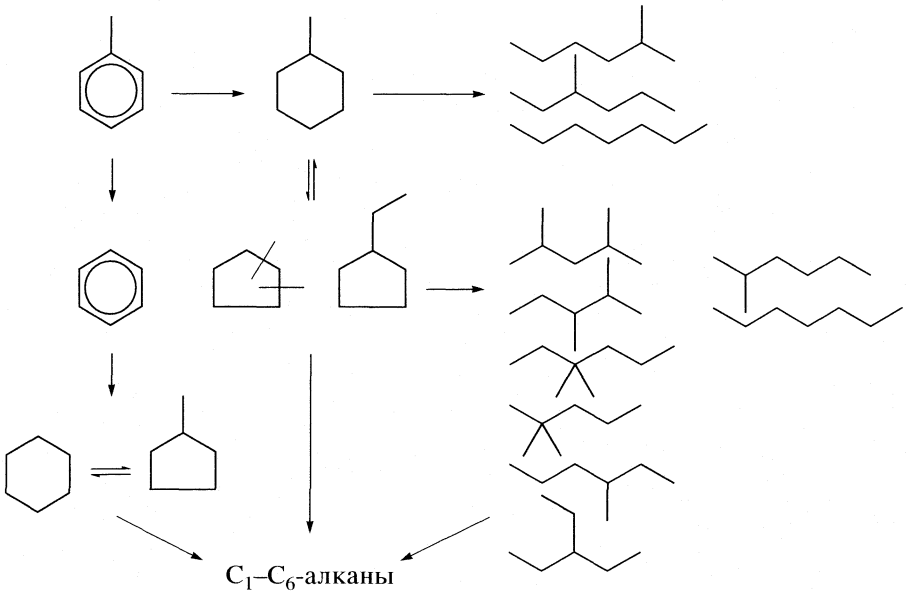
В настоящей работе использовали Pt-, Rh- и Ni-катализаторы на основе следующих носителей: γ-Al_2O_3 с удельной поверхностью $S_{уд}$ = 250–300 м^2/г,

ZrO_2 (получен из $Zr(OH)_4$ с S = 150 м^2/г), 15% WO_x/ZrO_2 и 20% $H_4SiW_{12}O_{40}/ZrO_2$ (далее WO_x/ZrO_2 и $HSiWO/ZrO_2$). Приготовление WO_x/ZrO_2 и $HSiWO/ZrO_2$ описано в [5]. Металлы (Pt, Rh, Ni) вводили из разбавленных водных растворов H_2PtCl_6, $RhCl_3$ и $Ni(NO_3)_2$. Образцы сушили при 130°C. Перед опытом катализаторы на основе Al_2O_3 восстанавливали в токе H_2 при 450°C в течение 3 ч, а образцы на основе $HSiWO/ZrO_2$ и WO_x/ZrO_2 прокаливали в токе воздуха в течение 3 ч при 350 и 500°C соответственно. Концентрация Pt и Rh в катализаторах составляла 1–2 мас. %, Ni – 6 мас. %. Биметаллические Ni–Pt-катализаторы готовили последовательной пропиткой носителя растворами никеля $Ni(NO_3)_2$ и H_2PtCl_6. Биметаллический катализатор содержал 6 мас. % никеля и 0.2 мас. % платины.

Превращение толуола изучали в проточной установке при температурах 160–360°C и давлении 2.2 МПа. Загрузка катализатора составляла 3 см^3, объемная скорость подачи толуола 2 ч$^{-1}$, мольное отношение водород : углеводород = 10 : 1. Анализ продуктов проводили методом ГЖХ на насыпной колонке, заполненной 15% ПФМС/целит длиной 3 м, и капиллярной с SE-30 длиной 25 м. Активность катализаторов оценивали по выходу продуктов раскрытия цикла (изогептанов и *н*-гептана) и селективности их образования. Селективность рассчитывали как отношение выхода продуктов раскрытия цикла к общему выходу продуктов раскрытия цикла, гидрокрекинга и гидродеалкилирования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе анализа литературных данных можно представить следующую схему превращений толуола на бифункциональных катализаторах в присутствии водорода:



Данная схема учитывает, что на катализаторах с сильными кислотными свойствами, например на $Pt/SO_4/ZrO_2$, наблюдается изомеризация МЦГ в диметил- и этилциклопентаны [14]. В алкилциклопентанах (АлЦП) на Pt-, Rh-, Ni-, Ru- и Ir-оксидных катализаторах подвергаются гидрогенолизу предпочтительно CH_2–CH_2-связи [15]. Также селективный гидрогенолиз CH_2–CH_2-связей кольца описан для МЦГ [8].

Известно, что Rh-катализаторы на основе Al_2O_3 и SiO_2 активны и селективны в реакции раскрытия кольца циклогексана и бензола с образованием *н*-гексана [5]. С другой стороны, на Rh/Al_2O_3 при высоких температурах и атмосферном давлении протекает гидродеалкилирование толуола [11].

Зависимости выходов основных продуктов превращения толуола от температуры на 2% Rh/Al_2O_3 представлены на рис. 1. Конверсия толуола в изученном интервале температур 180–360°C и давлении 2.2 МПа составляет 98–100% (рис. 1, табл. 1). Из рис. 1 видно, что при низких температурах (до 200°C) толуол только гидрируется в МЦГ. При температурах выше 200°C наблюдается образование продуктов раскрытия шестичленного цикла 2- и 3-метилгексанов и *н*-гептана, суммарный выход которых проходит через максимум при дальнейшем увеличении температуры и составляет 29 мас. % при 300°C. Одновременно с ростом выхода изогептанов при 250–340°C возрастает выход изогексанов, образовавшихся, вероятно, при отщеплении CH_3-группы от соответствующих метилгептанов (табл. 1). При 360°C то-

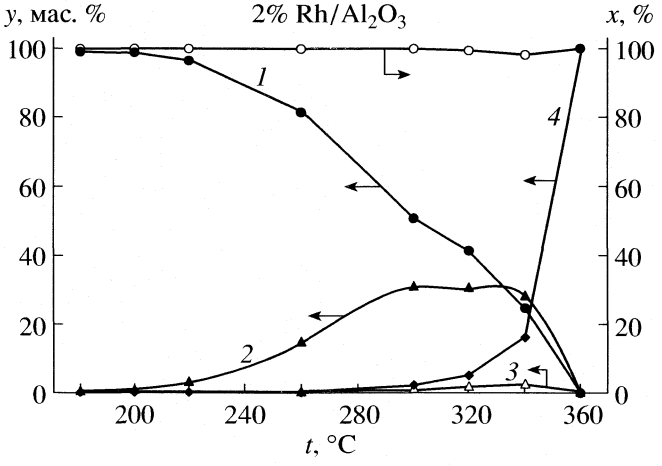


Рис. 1. Зависимости конверсии толуола (x) и выходов основных продуктов (y) от температуры на катализаторе 2% Rh/Al_2O_3 при давлении 2.2 МПа: *1* – метилциклогексан, *2* – изо- + *н*-гептаны, *3* – циклогексан, *4* – C_1–C_5-алканы.

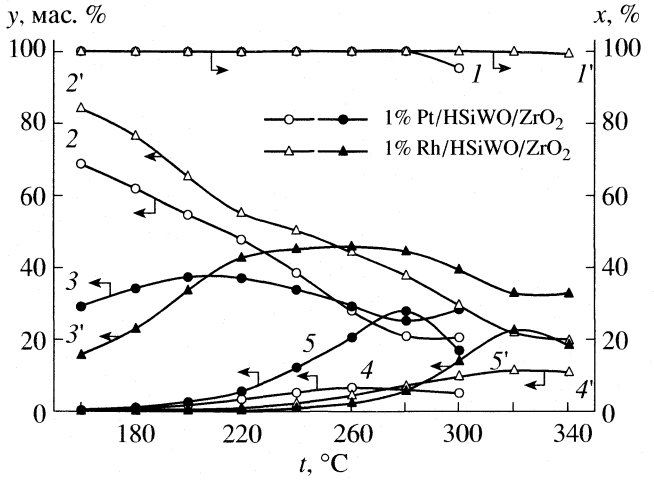


Рис. 2. Влияние природы металла на конверсию толуола (x) и выход основных продуктов (y) на катализаторах 1% $Pt/HSiWO/ZrO_2$ (*1*, *2*, *3*, *4*, *5*) и 1% $Rh/HSiWO/ZrO_2$ (*1'*, *2'*, *3'*, *4'*, *5'*) при давлении 2.2 МПа; *1*, *1'* – конверсия; *2*, *2'* – МЦГ; *3*, *3'* – АлЦП; *4*, *4'* – изо- и *н*-гептаны; *5*, *5'* – алканы–C_1–C_5.

луол на 100% превращается в алканы C_1–C_3. Из данных табл. 1 видно, что гидродеметилирование толуола при температурах 260–300°C незначительно (выходы циклогексана и продукта его гидрогенолиза – *н*-гексана – составляют <1.5%). Алкилциклопентаны также образуются в незначительных количествах и выходы их не превышают 1%. Следовательно, при температурах до 300°C преобладающими направлениями превращения толуола на 2% Rh/Al_2O_3 является гидрирование его в МЦГ и гидрогенолиз последнего в 2- и 3-метилгексаны. Однако, выход продуктов раскрытия цикла из толуола примерно в 2 раза меньше, чем из бензола [5]. При температурах 320–340°C возрастает вклад вторичных реакций: гидрокрекинга в низшие алканы, образования углеводородов C_{8+} и скелетной изомеризации.

Из литературных данных известно [1, 4], что только в присутствии бренстедовских кислотных центров (БКЦ) возможна изомеризация шестичленных циклов в пятичленные, а при наличии только льюисовских кислотных центров образования циклопентановых углеводородов не происходит. Нами показано [5], что на Pt и Rh, нанесенных на носители с сильными кислотными свойствами WO_x/ZrO_2 и $HSiWO/ZrO_2$, из бензола в определенных условиях образуются преимущественно метилциклопентан и продукты его гидрогенолиза (изогексаны и *н*-гексан). На этих же катализаторах изучено превращение толуола. Зависимости выходов основных продуктов превращения толуола от температуры на 1% $Pt/HSiWO/ZrO_2$ и 1% $Rh/HSiWO/ZrO_2$ представлены на рис. 2 и в табл. 2. На 1% $Rh/HSiWO/ZrO_2$ конверсия толуола в изученном интервале температур (160–340°C) близка к 100%, а на Pt-катализаторе при повышении температуры до 300°C конверсия снижается до 95% (рис. 2). Это может быть вызвано тем, что

Таблица 1. Влияние температуры реакции на выход продуктов превращения толуола (y, мас. %) на 2% Rh/Al_2O_3 (мольное отношение $H_2 : C_7H_8 = 10 : 1$, $p = 2.2$ МПа, $v_{об} = 2$ ч$^{-1}$)

t, °C	x, %	y(I)			y(II)			y(III)	y(IV)	y(V)
		CH_4–C_5H_{12}	МП	*н*-C_6H_{14}	ДМП	МГ	*н*-C_7H_{16}	АлЦП	Циклогексан	МЦГ
260	99.9	0.4	2.8	0.1	0.2	14.3	0.1	0.2	0.2	81.4
300	99.9	2.1	13.7	0.7	1.2	29.1	0.4	0.8	0.7	50.5
320	99.4	5.0	17.1	1.6	2.0	29.6	0.6	1.5	1.4	41.1

Обозначения: I – гидрокрекинг, II – раскрытие цикла, III – изомеризация цикла, IV – гидродеалкилирование, V – гидрирование; $v_{об}$ – объемная скорость подачи толуола, x – конверсия толуола, МП – 2- и 3-метилпентан, ДМП – диметилпентаны, МГ – 2- и 3-метилгексаны, МЦП – метилциклопентан, АлЦП – диметилциклопентаны и этилциклопентан, МЦГ – метилциклогексан. Выход C_{8+} 0.2–0.9 мас. %.

Таблица 2. Влияние кислотных свойств носителя на выход основных продуктов превращения толуола (y, мас. %) на Pt- и Rh-катализаторах (мольное отношение $H_2 : C_7H_8 = 10 : 1$, $p = 2.2$ МПа, $v_{об} = 2$ ч$^{-1}$)

t, °C	x, %	y(I)			y(II)			y(III)		y(IV)	y(V)	$y''(C_{8+})$
		CH_4–C_5H_{12}	ДМБ + + МП	$н$-C_6H_{14}	ДМП	МГ	$н$-C_7H_{16}	МЦП	АлЦП	Цикло-гексан	МЦГ	
1%Pt/HSiWO/ZrO_2												
200	100	2.8	0.1 + 0.3	0.1	0.2	1.3	0.3	0.7	37.5	0.2	54.9	1.6
260	100	20.7	0.9 + 2.4	0.6	1.0	4.6	1.0	4.2	29.5	1.2	28.2	5.7
1%Rh/HSiWO/ZrO_2												
200	100	0.2	следы	следы	следы	0.2	0.1	0.1	33.8	следы	65.2	0.4
260	100	2.3	0.1 + 0.3	0.1	0.8	3.0	0.7	0.7	46.0	0.2	44.4	1.4
320	99.8	22.6	0.7 + 2.1	0.8	1.8	7.5	2.0	3.4	33.0	0.6	21.9	3.4
1%Pt/WO_x/ZrO_2												
200	100	5.9	0.2 + 0.6	0.2	2.2	5.9	1.1	1.0	31.4	0.4	49.3	1.8
220	100	15.7	0.5 + 1.2	0.3	3.2	8.1	1.7	1.7	27.4	0.7	36.8	2.7
260	100	68.0	1.9 + 3.4	1.1	1.6	4.2	0.9	2.0	7.7	0.6	7.5	1.1
1%Rh/WO_x/ZrO_2												
200	100	0.5	0.1	следы	0.4	1.7	0.3	0.1	38.0	0.1	58.3	0.5
260	100	13.2	0.4 + 1.0	0.3	3.0	8.8	2.0	1.2	34.0	0.3	33.4	2.4

Обозначения см. табл. 1.

на Pt-катализаторах нафтеновые углеводороды легко дегидрируются в ароматические углеводороды [8]. С другой стороны возможна дезактивация Pt/HSiWO/ZrO_2, поскольку при высоких температурах на этом катализаторе существенно возрастают выходы углеводородов C_{8+}, образующихся, вероятно, в результате диспропорционирования, трансалкилирования и других вторичных реакций (табл. 2). На обоих катализаторах при 160–260°C основными реакциями являются гидрирование толуола в МЦГ и изомеризация его в алкилциклопентаны (АлЦП) – 1,1-, 1,2- и 1,3-диметилциклопентаны и этилциклопентан. Максимальный выход АлЦП на Pt/HSiWO/ZrO_2 составляет 37.5 мас. %, а на Rh-катализаторе – 46 мас. %. При 220°C и выше образуются продукты раскрытия циклов (диметилпентаны, метилгексаны и $н$-гептан), а также существенно возрастает выход алканов C_1–C_6. На Pt-катализаторе наибольший выход изомеров гептана наблюдается при 260°C и составляет 6.6 мас. %, а на Rh-катализаторе при 320°C он достигает 11.3 мас. %. При этих температурах существенный вклад вносят реакции гидрокрекинга и выходы алканов C_1–C_5 достигают 21–23 мас. % (рис. 2). Образование продуктов гидродеалкилирования незначительно (табл. 2). Сравнение Pt- и Rh-катализаторов показало, что при гидроконверсии толуола на них протекают одни и те же реакции, только на Pt-катализаторе температура на 50–60°C ниже (рис. 2).

Результаты превращения толуола на 1% Rh/WO_x/ZrO_2 и 1% Pt/WO_x/ZrO_2 представлены на рис. 3 и в табл. 2. Основные закономерности превращения толуола на катализаторах на основе WO_x/ZrO_2 аналогичны результатам, полученным на HSiWO/ZrO_2. Как и в случае гетерополикислотного катализатора, на Pt/WO_x/ZrO_2, в отличие от Rh/WO_x/ZrO_2, все процессы происходят при бо-

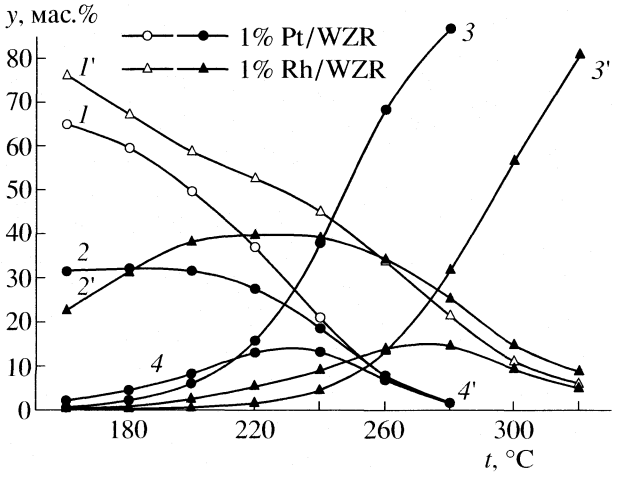


Рис. 3. Влияние природы металла на выход основных продуктов превращения толуола (y) на катализаторах 1% Pt/WO_x/ZrO_2 (*1*, *2*, *3*, *4*) и 1% Rh/WO_x/ZrO_2 (*1'*, *2'*, *3'*, *4'*) при давлении 2.2 МПа. *1*, *1'* – МЦГ, *2*, *2'* – АлЦП; *3*, *3'* – C_1–C_5-алканы, *4*, *4'* – изо- + $н$-гептаны.

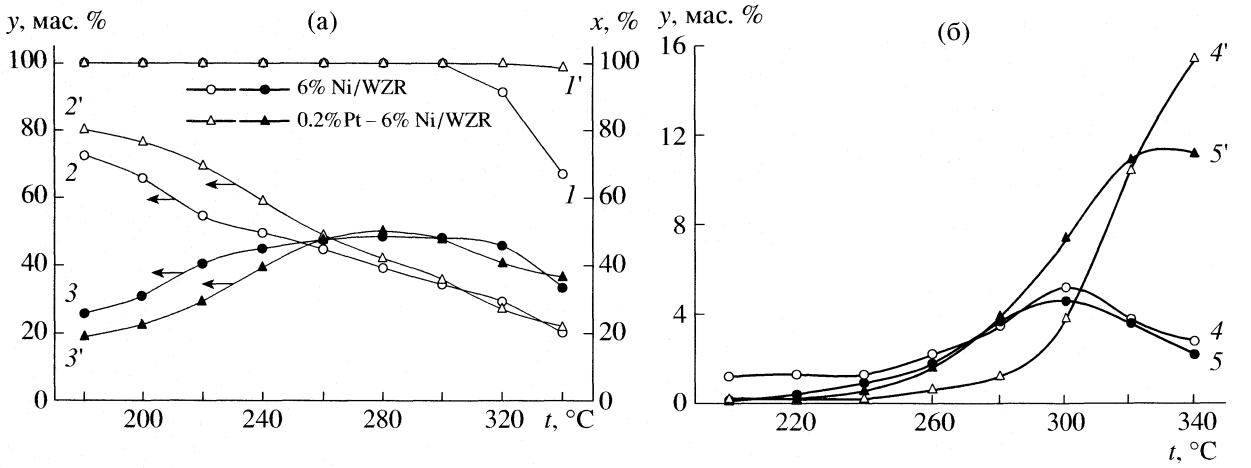


Рис. 4. Зависимости конверсии толуола (*x*) и выходов основных продуктов (*y*) от температуры на катализаторах 6% $Ni/WO_x/ZrO_2$ (*1*, *2*, *3*, *4*, *5*) и 0.2% Pt–6% $Ni/WO_x/ZrO_2$ (*1'*, *2'*, *3'*, *4'*, *5'*) при давлении 2.2 МПа; а: *1*, *1'* – конверсия; *2*, *2'* – МЦГ; *3*, *3'* – АлЦП; б): *4*, *4'* – алканы–C_1–C_5, *5*, *5'* – изо- и *н*-гептаны.

лее низких температурах. В отличие от гетерополикислотных катализаторов на Pt- и Rh-катализаторах на основе WO_x/ZrO_2, обладающем большей кислотностью [16], гидрогенолиз и гидрокрекинг МЦГ и АлЦП протекают при температурах на 40–60°C ниже и с большей глубиной превращения. Максимальный выход продуктов раскрытия циклов на $Pt/WO_x/ZrO_2$ выше по сравнению с $Pt/HSiWO/ZrO_2$ и равен 13 мас. %, на $Rh/WO_x/ZrO_2$ он составляет 13.8 мас. % и соизмерим с результатами на $Rh/HSiWO/ZrO_2$.

Таким образом, в присутствии Pt и Rh, нанесенных на кислотные носители, в изученных условиях происходит в основном гидрирование толуола в МЦГ, изомеризация МЦГ в АлЦП и последующий гидрогенолиз (гидрокрекинг) циклов. Направление превращения толуола сильно зависит от кислотных свойств носителя.

Недостатком катализаторов, содержащих благородные металлы, является необратимое отравление их небольшими количествами серы [3]. Известно, что для гидродеароматизации нефтяных фракций используют Ni–W-катализаторы [17], обладающие большей сероустойчивостью и меньшей стоимостью по сравнению с Pt- и Rh-катализаторами. Зависимости выходов основных продуктов превращения толуола от температуры на 6% $Ni/WO_x/ZrO_2$ представлены на рис. 4. Видно, что конверсия толуола на этом образце составляет 100% при температурах до 300°C и далее резко снижается. Это может быть связано с дезактивацией катализатора продуктами уплотнения, об образовании которых свидетельствует наличие углеводородов состава C_{8+} в катализатах, выход которых достигает 4–5 мас. % при 300–340°C (табл. 3). Для повышения стабильности в Ni-катализатор ввели Pt в количестве 0.2 мас. %. Основными продуктами превращения толуола на Ni- и Ni–Pt-катализаторах являются МЦГ и АлЦП (рис. 4, табл. 3). Максимальный выход АлЦП составляет 47–48 мас. % (260–300°C), что выше по сравнению с результатами, полученными на Pt-и Rh-катализаторах. В отличие от Pt- и Rh-катализаторов раскрытие циклов на $Ni–Pt/WO_x/ZrO_2$ происходит при более высокой температуре и выход изогептанов не превышает 11 мас. %. Выход продуктов гидрокрекинга на $Ni–Pt/WO_x/ZrO_2$ значительно ниже по сравнению с Pt- и $Rh/WO_x/ZrO_2$.

Как показано в [5, 18], при одновременном использовании двух катализаторов ароматические и нафтеновые углеводороды могут превращаться в разветвленные алканы с тем же числом атомов углерода, что и в исходном соединении. Для увеличения выхода продуктов раскрытия цикла (изогептанов) при гидрогенолизе толуола были испытаны комбинированные катализаторы, состоящие из двух компонентов 6% Ni–0.2% $Pt/WO_x/ZrO_2$ и 2% Rh/Al_2O_3 (табл. 3). Общая загрузка катализаторов сохранялась равной 3 $см^3$ при объемном отношении компонентов 1 : 1. При послойной загрузке двух катализаторов и смешении их фракций получены близкие результаты (рис. 5). На кислотной составляющей комбинированных катализаторов (6% Ni–0.2% $Pt/WO_x/ZrO_2$) протекает гидрирование толуола и изомеризация шестичленного цикла в пятичленный, а на металл-оксидной составляющей происходит гидрогенолиз МЦГ и АлЦП с образованием метилгексанов и диметилпентанов (табл. 3). Суммарный выход гептанов достигает 52–58 мас. % при 300–320°C, что в 4.5 раза больше по сравнению с индивидуальным $Ni–Pt/WO_x/ZrO_2$ и в 2 раза выше, чем на 2% Rh/Al_2O_3. Одновременно с этим при 300–320°C наблюдается довольно высокий выход изогексанов. Выход алканов C_1–C_5 даже при 320°C не превышает 18 мас. %. Таким образом, при совместном

Таблица 3. Выход основных продуктов превращения толуола (y, мас.%) на Ni-содержащих катализаторах (мольное отношение $H_2 : C_7H_8 = 10 : 1$, $p = 2.2$ МПа, $v_{об} = 2$ ч$^{-1}$, зарузка катализатора 3 см^3)

t, °C	x, %	y(I)			y(II)			y(III)		y(IV)	y(V)	$y(C_{8+})$
		CH_4–C_5H_{12}	ДМБ + + МП	$н$-C_6H_{14}	ДМП	МГ	$н$-C_7H_{16}	МЦП	АлЦП	Циклогексан	МЦГ	
6%Ni/WO_x/ZrO_2												
260	100	2.2	0.1 + 0.3	0.1	0.2	1.3	0.3	0.7	47.7	0.1	44.9	2.1
300	99.8	5.2	0.2 + 0.6	0.2	0.5	3.2	0.9	1.8	48.3	0.3	34.6	4.0
6%Ni–0.2%Pt/WO_x/ZrO_2												
260	100	0.6	0.1	следы	0.2	1.1	0.3	0.3	47.7	0.1	49.1	0.5
300	99.9	3.8	0.3 + 0.8	0.3	1.3	4.9	1.2	1.9	47.8	0.4	35.9	1.3
320	99.7	10.4	0.8 + 1.9	0.7	1.8	7.2	1.9	3.6	40.9	0.7	27.3	2.5
6%Ni–0.2%Pt/WO_x/ZrO_2 + 2%Rh/Al_2O_3*												
260	100	0.9	0.1 + 0.6	0.1	6.4	10.5	0.7	0.2	36.5	0.1	43.3	0.6
300	99.9	9.4	0.7 + 8.1	1.2	20.5	35.4	2.4	0	7.7	0.3	12.8	1.4
320	99.8	17.9	1.6 + 14.6	2.0	18.1	31.6	1.8	0	4.7	0.3	5.5	1.7

* Послойная загрузка двух катализаторов по 1.5 см^3. Обозначения см. табл. 1.

использовании двух катализаторов может быть получен максимальный выход продуктов раскрытия циклов при высоком соотношении дизамещенных и монозамещенных изомеров гептана.

В соответствии с данными по превращению толуола на металл-оксидном и бифункциональных катализаторах, и приведенной выше схемой можно выделить следующие основные реакции толуола: 1) гидрирование в метилциклогексан, 2) изомеризация шестичленного в пятичленный цикл, 3) раскрытие циклов с образованием моно- и дизамещенных изомеров гептана, 4) гидрокрекинг нафтеновых углеводородов C_7H_{16} в алканы C_1–C_6.

В изученных условиях (160–360°C, 2.2 МПа) гидрирование толуола в МЦГ наблюдается на всех образцах и при температурах до 180°C МЦГ является основным продуктом. Изомеризация шестичленного цикла в пятичленный происходит только на катализаторах, обладающих БКЦ (Pt, Rh, Ni на WO_x/ZrO_2 или $HSiWO/ZrO_2$). Сравнение Pt-, Rh- и Ni-катализаторов показало, что изомеризация толуола в алкилциклопентаны на Pt-катализаторе протекает при температурах на 50–60°C ниже, чем на Rh и Ni. С повышением температуры выходы АлЦП увеличиваются и проходят через максимум. Как природа металла, так и кислотность носителя играют большую роль в реакции раскрытия циклов с образованием изогептанов. Вклад реакции раскрытия циклов возрастает с повышением температуры реакции. При гидрогенолизе шестичленного цикла образуются монозамещенные изогептаны, а раскрытие пятичленного цикла приводит к получению преимущественно дизамещенных изомеров. На катализаторах на основе WO_x/ZrO_2 выход изогептанов снижается в ряду Pt ≅ Rh >Ni. Активность в раскрытии циклов $Pt/HSiWO/ZrO_2$ в два раза ниже по сравнению с $Pt/WO_x/ZrO_2$, который отличается большей кислотностью носителя. Выход изогептанов на катализаторах кислотного типа не превышает 13 мас. %. При высоких температурах на всех изученных катализаторах преобладающим становится гидрокрекинг в алканы C_1–C_6. На Rh/Al_2O_3 и $Me/WO_x/ZrO_2$ (где Me – Pt, Rh) выход продуктов гидрокрекинга

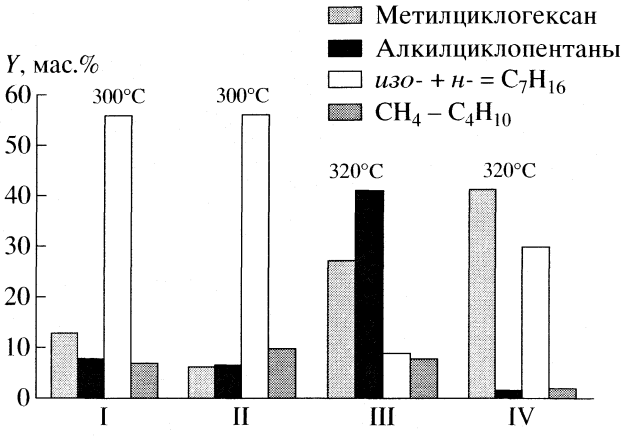


Рис. 5. Выход основных продуктов превращения толуола при послойной и смешанной загрузке двух катализаторов; I – Ni–$Pt/WO_x/ZrO_2$ + Rh/Al_2O_5 (послойно), II – Ni–$Pt/WO_x/ZrO_2$ (смесь), III – Ni–$Pt/WO_x/ZrO_2$, IV – Rh/Al_2O_3.

может достигать 100%. Гидродеметилирование не является основным направлением превращения толуола на всех исследованных катализаторах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shimizu K., Sunagawa T., Vera C.R., Ukegawa K.* // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 206. V. 79.
2. *Cairon O., Thomas K., Chambellan A., Chevreau T.* // Ibid. 2003. V. 236. P. 167.
3. *Arribas M.A., Marquez F., Martinez A.* // J. Catal. 2000. V. 190. P. 309.
4. *Wang J., Chen H.Y., Li Q.Z.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2000. V. 69. № 2. P. 277.
5. *Хелковская-Сергеева Е.Г., Маслобойщикова О.В., Богдан В.И. и др.* // Катализ в промышленности. 2005. В печати.
6. *Volter J., Hermann M., Heise K.* // J. Catal. 1968. V. 12. P. 307.
7. *Lin S.D., Vannice M.A.* // Ibid. 1993. V. 143. P. 554.
8. *Walter C.G., Cog B., Figueras F., Boulet M.* // Appl. Catal. A: General. 1995. V. 133. P. 95.
9. *Lietz G., Volter J.* // J. Catal. 1976. V. 45. P. 121.
10. *Grenoble D.C.* // Ibid. 1979. V. 56. P. 32.
11. *Duprez D., Miloudi A., Delahay G., Maurel R.* // Ibid. 1984. V. 90. P. 292.
12. *Можайко В.Н., Рабинович Г.Л., Маслянский Г.Н., Ердякова Л.П.* // Нефтехимия. 1975. Вып. 15. № 1. С. 95.
13. *Boitiaux J.P., Cosyns J., Joesoef A.K.* // Appl. Catal. A: General. 1982. V. 3. P. 89.
14. *Figueras F., Cog B., Walter C., Carriat J.-Y.* // J. Catal. 1997. V. 169. P. 103.
15. *McVicker G.B., Daage M., Touvelle M.S. et al.* // Ibid. 2002. V. 210. P. 137.
16. *Иванов А.В., Кустов Л.М.* // Рос. хим. журн. 2000. Вып. 44. № 2. С. 21.
17. *Навалихина М.Д., Крылов О.В.* // Успехи химии. 1998. Вып. 67. С. 656.
18. US Pat. 5.382.731. Chem. Abstr. 1995. V. 122. 293888h.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 653–657

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.134

ОКИСЛЕНИЕ ХЛОРИД-ИОНОВ СОВМЕСТНЫМ ДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА И ПЕРМАНГАНАТ-ИОНОВ

© 2006 г. А. В. Леванов, И. В. Кусков, Э. Е. Антипенко, В. В. Лунин

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

E-mail: <levanov@kge.msu.ru>

Поступила в редакцию 15.06.2005 г.

Проведено исследование процессов окисления хлорид-ионов в системе $O_3 + MnO_4^- + H^+ + Cl^-$, приводящих к выделению Cl_2 в газовую фазу. Обнаружено явление переносного катализа ионом MnO_4^- реакции O_3 с Cl^- (продукты восстановления MnO_4^- хлорид-ионом окисляются озоном обратно до MnO_4^-). Установлено, что скорость выделения Cl_2 в системе $O_3 + MnO_4^- + H^+ + Cl^-$ превышает сумму соответствующих скоростей при окислении Cl^- по отдельности O_3 и MnO_4^-. Предложена схема, объясняющая экспериментально установленные закономерности выделения Cl_2 и изменения концентрации MnO_4^-. Изучено образование MnO_4^- при окислении Mn^{3+} озоном в кислых средах.

Недостатком озона как окислителя является его низкая реакционная способность по отношению к некоторым соединениям. Перманганат-ион способен взаимодействовать со многими веществами, неактивными по отношению к озону. В то же время, как показано в [1] и далее в настоящей работе, в кислых растворах озон может окислять соединения марганца в низких степенях окисления, являющиеся продуктами восстановления MnO_4^-, обратно до MnO_4^-. Поэтому совместное использование MnO_4^- и O_3 в кислой среде представятся весьма перспективным при окислении субстратов, слабо взаимодействующих с озоном.

Хлорид-ион является примером субстрата, инертного по отношению к озону. Изучение взаимодействия $O_3 + Cl^-$ представляет интерес для различных процессов, где применяется озон и возможно присутствие хлорид-ионов, а выявление условий, при которых скорость реакции O_3 с Cl^- возрастает, указывает на общие способы повышения реакционной способности озона по отношению к инертным субстратам.

Целью работы является изучение процессов окисления хлорид-ионов в системе $O_3 + MnO_4^- + H^+ + Cl^-$, приводящих к выделению Cl_2 в газовую фазу, и исследование влияния значимых экспериментальных факторов (кислотности и концентрации перманганат-ионов) на скорость выделения хлора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция между O_3, MnO_4^- и Cl^- осуществлялась в барботажном реакторе при температуре ~20°C. Эксперименты проводили на установке, описанной ранее [2]. Во всех экспериментах скорость потока озонированного кислорода составляла 21 л/ч, концентрация озона на входе в реактор (C_{O_3}) была равна 10.0 г/м^3, если не указано иначе. Исследуемые растворы содержали 0.01–0.8 M HCl и NaCl, [HCl] + [NaCl] = 1 M, и 0–1.0 мМ $KMnO_4$. Во всех экспериментах ионная сила растворов и концентрация хлорид-ионов были равны 1 M. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, соляную кислоту марки "ос.ч.", хлорид натрия марки "х.ч.", фармакопейный перманганат калия.

В ходе экспериментов измеряли скорость выделения Cl_2 из реактора, отнесенную к объему реакционного раствора, $\frac{1}{V}\frac{dn_{Cl_2}}{dt}$ (далее "скорость выделения хлора"), а также концентрацию MnO_4^- в реакционном растворе. Перманганат-ион имеет максимум поглощения при 525 нм ($\varepsilon_{525} = 2300$ M^{-1} см$^{-1}$), поэтому его концентрацию определяли путем измерения оптической плотности на этой длине волны. Спектры поглощения записывались на спектрофотометре Agilent 8453 UV-Vis.

Скорость выделения хлора измеряли после установления стационарной концентрации MnO_4^- в реакционном растворе. Количество Cl_2 в выходя-

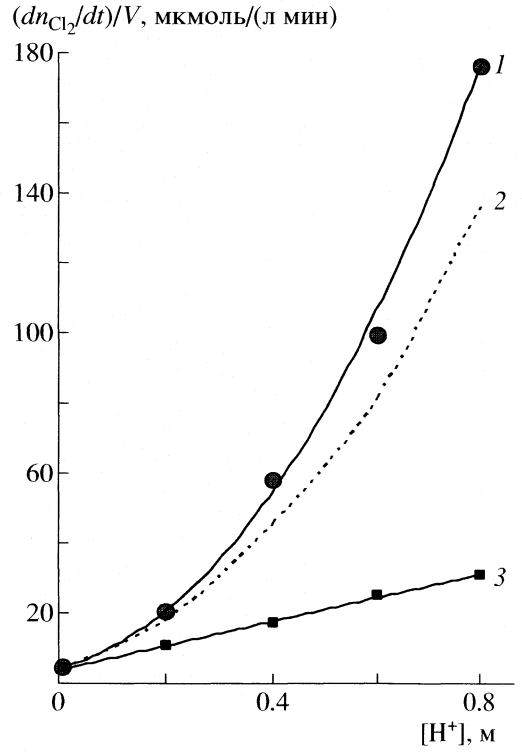


Рис. 1. Зависимости скорости выделения хлора от кислотности реакционного раствора. Сумма концентраций HCl и NaCl в реакционном растворе 1 М, стационарные концентрации MnO_4^- равны 1.0 мМ ($[H^+]$ = = 0.01 М), 0.96 мМ ($[H^+]$ = 0.2 М), 0.93 мМ ($[H^+]$ = = 0.4 М), 0.78 мМ ($[H^+]$ = 0.6 М), 0.85 мМ ($[H^+]$ = 0.8 М); *1* – экспериментальные данные для системы O_3–MnO_4^-–H^+–Cl^-, *2* – рассчитанная сумма скоростей выделения хлора за счет окисления Cl^- по отдельности озоном и перманганат-ионом, *3* – экспериментальные данные для системы O_3–H^+–Cl^-.

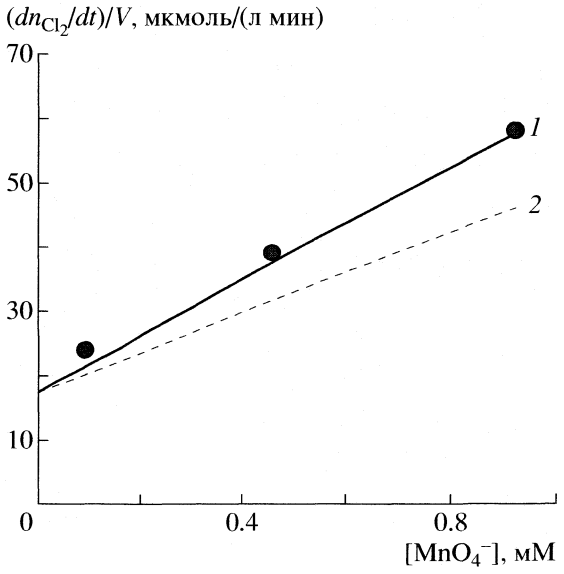


Рис. 2. Зависимости скорости выделения хлора от стационарной концентрации MnO_4^- в реакционном растворе. Исходный раствор содержит 0.4 М HCl, 0.6 М NaCl и перманганат калия; *1* – экспериментальные данные для системы O_3–MnO_4^-–H^+–Cl^-, *2* – рассчитанная сумма скоростей выделения хлора за счет окисления Cl^- по отдельности озоном и перманганат-ионом.

щих из реактора газах определяли методом фотометрической иодометрии. Подробное описание методики определения Cl_2 в смеси газов, содержащей озон, приведено в нашей работе [3]. Получали зависимость количества хлора n_{Cl_2}, выделившегося из реактора, от времени t. Эта зависимость представляла собой прямую линию. Скорость выделения хлора $\frac{1}{V}\frac{dn_{Cl_2}}{dt}$ определялась как угловой коэффициент линейной зависимости n_{Cl_2} от t, отнесенный к объему V реакционного раствора. В этой части методика эксперимента аналогична [2].

В ходе наших экспериментов устанавливался примерно стационарный режим, когда концентрации реагентов в реакционном растворе и хлора в выходящих газах оставались практически неизменными. Этот режим обусловлен тем, что, во-первых, озон подавался в реакционную систему извне с постоянной скоростью, во-вторых, концентрации Cl^- и в H^+ реакционном растворе были практически равны их начальным концентрациям (условия экспериментов подбирались таким образом, чтобы скорости окисления Cl^- и образования Cl_2 были достаточно малы, и расходованием Cl^- и H^+ за время эксперимента можно было пренебречь), в-третьих, устанавливалось равенство скоростей образования и расходования соединений марганца в различных степенях окисления, вследствие постоянства концентраций окислителя (озон) и восстановителя (Cl^-) в реакционном растворе. В условиях примерно стационарного режима, скорость выделения хлора не зависит от времени.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При взаимодействии озона с кислыми растворами Cl^- присутствие перманганат-ионов в реакционном растворе приводит к существенному возрастанию скорости выделения хлора (рис. 1, 2).

Изменение концентрации MnO_4^- в реакционном растворе. В системе O_3–MnO_4^-–H^+–Cl^- окислять хлорид-ион могут и O_3, и MnO_4^-. Озон подается в реактор с постоянной скоростью, существенно превышающей скорость его гибели в результате

различных химических реакций в растворе. Поэтому следует ожидать, что в реакторе устанавливается стационарная концентрация озона. А вот перманганат-ион содержится внутри реакционной системы в ограниченном количестве, и расходуется при окислении хлорид-иона. Для характеристики процессов, ведущих к выделению Cl_2 в системе O_3–MnO_4^-–H^+–Cl^-, очень важно знать, каким образом изменяется концентрация MnO_4^- в ходе эксперимента. Как видно из рис. 3, с течением времени концентрация MnO_4^- уменьшается и достигает стационарного значения. Зависимость стационарных концентраций перманганат-ионов от условий эксперимента показана в таблице. Отношение стационарной концентрации MnO_4^- к начальной не зависит от начальной концентрации перманганат-ионов, уменьшается с ростом кислотности и возрастает при увеличении концентрации озона. Таким образом, в системе O_3–MnO_4^-–H^+–Cl^- наряду с расходованием перманганат-ионов при окислении хлорид-ионов происходит и регенерация MnO_4^- озоном из продуктов его восстановления. Следует отметить, что при низкой кислотности реакционного раствора, в ходе процесса происходит также образование незначительных количеств осадка гидратированного MnO_2.

Окисление Mn^{3+} озоном. Конечным продуктом восстановления перманганат-ионов хлорид-ионами в кислой среде при температуре ~20°C являются соединения Mn(III) [4]. Поэтому мы провели исследование продуктов и кинетики взаимодействия ионов трехвалентного марганца с озоном. Взаимодействие Mn^{3+} с O_3 осуществлялось в барботажном реакторе при температуре ~20°C в сернокислых растворах. Исходные растворы содержали 0.5, 1 или 2 М H_2SO_4 и 1.0 мМ Mn^{3+}. Озонированный кислород подавался в реактор со скоростью 21 л/ч, концентрация озона на входе в реактор составляла 10.0 г/м^3.

Оказалось, что при окислении Mn^{3+} озоном образуется MnO_4^-. В 1 и 2 М H_2SO_4, весь трехвалентный марганец превращался в перманганат-ион. В 0.5 М H_2SO_4, только 27 мол.% Mn^{3+} окислилось до MnO_4^-, а остальное количество Mn^{3+} окислилось до Mn(IV) и выделилось в виде осадка гидратированного MnO_2.

За кинетикой реакции следили спектрофотометрически по интенсивности поглощения иона MnO_4^- в реакционном растворе. Поскольку для подавляющего большинства реакций озона с различными субстратами общий порядок реакции – второй, а порядок по субстрату и по O_3 – первый [5], для расчета эффективной константы скорости реакции Mn^{3+} с O_3 использовали кинетическое уравнение

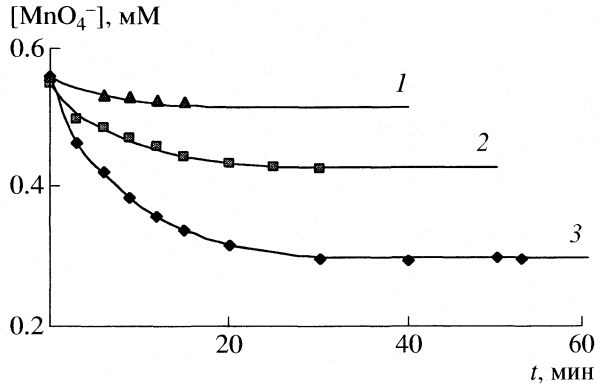


Рис. 3. Зависимости концентрации MnO_4^- в реакционном растворе от времени проведения эксперимента. Исходный состав раствора: $[MnO_4^-]_0$ = 0.56 мМ, $[Cl^-]$ = 1 М, $[H^+]$ = 0.4 М (*1*), 0.6 М (*2*), 0.8 М (*3*).

$$\frac{d[MnO_4^-]}{dt} = k_{эф}[Mn^{3+}][O_3].$$

Концентрацию озона в растворах H_2SO_4 оценили по данным нашей работы [6]. Значения эффективной константы $k_{эф}$ представлены ниже:

$[H_2SO_4]$, М	0.5	1.0	2.0
$k_{эф}$, л/(моль мин)	~2500	1350	630

Таким образом, скорость реакции Mn^{3+} с O_3 существенно уменьшается при возрастании концентрации кислоты. Этот факт согласуется с тем, что в системе $O_3 + MnO_4^- + H^+ + Cl^-$ стационарная концентрация MnO_4^- уменьшается с ростом кислотности (таблица).

Схема процессов образования Cl_2. В системе O_3–MnO_4^-–H^+–Cl^- выделение хлора происходит за счет параллельного протекания, во-первых, про-

Отношение стационарных и начальных концентраций перманганат-ионов ($[MnO_4^-]_\infty/[MnO_4^-]_0$) в системе O_3–MnO_4^-–H^+–Cl^- при различных условиях эксперимента

c_{O_3}, г/м^3	$[H^+]$, М	$[MnO_4^-]_0$, мМ	$[MnO_4^-]_\infty/[MnO_4^-]_0$
10.0	0.4	0.11	0.93
10.0	0.4	0.56	0.93
10.0	0.6	0.56	0.78
10.0	0.8	0.56	0.53
40	0.8	0.56	0.85

цессов взаимодействия MnO_4^- с Cl^- и регенерации MnO_4^- озоном из продуктов его восстановления, во-вторых, реакции Cl^- с O_3 без участия перманганат-иона. Кинетика реакции Cl^- с O_3 в кислой среде (система O_3–H^+–Cl^-) подробно изучена в нашей работе [2].

Для взаимосвязанных процессов взаимодействия MnO_4^- с Cl^- и регенерации MnO_4^- озоном системе $O_3 + MnO_4^- + H^+ + Cl^-$, мы предлагаем следующую схему:

$$MnO_4^- + Cl^- \longrightarrow Mn(V) + Cl_2, \quad (1)$$

$$Mn(V) + Cl^- \longrightarrow Mn(III) + Cl_2, \quad (2)$$

$$Mn(III) + O_3 \longrightarrow Mn(V) + O_2, \quad (3)$$

$$Mn(V) + O_3 \longrightarrow MnO_4^- + O_2. \quad (4)$$

Схема основывается на данных об изменении концентрации перманганат-иона в системе O_3–MnO_4^-–H^+–Cl^- и взаимодействии O_3 с Mn^{3+}, приведенных выше в настоящей работе, и на сведениях о кинетике взаимодействия MnO_4^- с Cl^- в кислой среде, приведенных в нашей работе [4]. Схема включает только основные процессы, ведущие к выделению Cl_2, и не учитывает, в частности, образование при низкой кислотности осадка гидратированного MnO_2.

Согласно [4], реакция MnO_4^- с Cl^- в кислой среде протекает через две стадии (стадии (1) и (2) настоящей схемы). Зависимость скорости стадии (1) от концентрации реагентов дается выражением

$$w_1 = k_1[MnO_4^-][H^+]^2[Cl^-]^2, \quad k_1 = 0.098 \text{ л}^4/(\text{моль}^4 \text{ мин}) \text{ [4]}. \quad (5)$$

На стадии (1) происходит расходование перманганат-иона, причем на один ион MnO_4^- образуется одна молекула Cl_2, а MnO_4^- восстанавливается до соединений марганца в степени окисления, промежуточной между +7 и +3. Предположительно образуется Mn(V), что мы и будем использовать в качестве рабочей гипотезы. На стадии (2) образуется вторая молекула Cl_2 и Mn(III) – конечный продукт восстановления MnO_4^-. В [4] показано, что при температуре ~20°C конечным продуктом реакции MnO_4^- с Cl^- в кислой среде является именно Mn(III).

Регенерация MnO_4^- из продуктов его восстановления описывается стадиями (3) и (4). Как показано выше в настоящей работе, при окислении Mn(III) озоном действительно образуется MnO_4^-.

Предполагается, что все стадии имеют первый порядок по концентрации соответствующего соединения марганца. Это подтверждается тем, что отношение стационарных к начальным концентрациям MnO_4^- в системе O_3–MnO_4^-–H^+–Cl^- не зависит от начальных концентраций MnO_4^- (см. таблицу). При этом скорость w_i стадии i будет равна произведению удельной скорости R_i на концентрацию соответствующего соединения Mn. Например, для стадии (1) величина $w_1 = R_1[MnO_4^-]$, где $R_1 = k_1[H^+]^2[Cl^-]^2$, $k_1 = 0.098$ л^4/(моль^4 мин).

Как указывалось выше, по прошествии некоторого времени, в реакторе устанавливается стационарный режим. При этом скорости образования и расходования соединений марганца в различных степенях окисления равны, т.е.

$$R_1[MnO_4^-]_\infty = R_4[Mn(V)]_\infty, \quad (6)$$

$$R_2[Mn(V)]_\infty = R_3[Mn(III)]_\infty. \quad (7)$$

Концентрации в стационарном состоянии обозначены нижним индексом ∞.

В наших экспериментах скорость выделения хлора измерялась при стационарном режиме. К выделению хлора приводят стадии (1) и (2), а также реакция Cl^- с O_3 без участия перманганат-иона. Поэтому из схемы вытекает следующее выражение для экспериментально определяемой скорости выделения хлора,

$$\frac{1}{V}\frac{dn_{Cl_2}}{dt} = \frac{dn_{Cl_2}}{Vdt}(O_3, Cl^-) + R_1[MnO_4^-]_\infty + R_2[Mn(V)]_\infty. \quad (8)$$

Здесь $\frac{dn_{Cl_2}}{Vdt}(O_3, Cl^-)$ – скорость выделения хлора при окислении Cl^- только озоном. Эту скорость можно рассчитать на основе данных нашей работы [2]. Зависимость этой скорости от кислотности представлена на рис. 1 (*3* – расчет по данным [2], точки – эксперимент). Выражая $[Mn(V)]_\infty$ с помощью соотношения (6) через измеряемую в эксперименте $[MnO_4^-]_\infty$, получаем

$$\frac{1}{V}\frac{dn_{Cl_2}}{dt} = \frac{dn_{Cl_2}}{Vdt}(O_3, Cl^-) + R_1[MnO_4^-]_\infty\{1 + R_2/R_4\}. \quad (9)$$

В выражении (9) величины $\frac{1}{V}\frac{dn_{Cl_2}}{dt}$, $\frac{dn_{Cl_2}}{Vdt}(O_3, Cl^-)$ и R_1 известны (R_1 рассчитывается исходя из (5)), поэтому можно рассчитать отношение удельных скоростей R_2/R_4 в каждом эксперименте. Оказа-

лось, что во всех экспериментах $R_2/R_4 \approx 1.8$ (при $c_{O_3} = 10$ г/м^3). Скорости выделения хлора, вычисленные по выражению (9) с использованием $R_2/R_4 = 1.8$ и известных величин $\frac{dn_{Cl_2}}{Vdt}(O_3, Cl^-)$ и R_1, приведены на рис. 1, 2 (*1*, сплошные линии). Видно, что выражение (9) согласуется со значениями наблюдаемых в эксперименте скоростей выделения хлора. Это выражение получено в рамках схемы (1)–(4), согласно которой процессы восстановления MnO_4^- до Mn(III) и окисления Mn(III) до MnO_4^- проходят через одно и то же промежуточное соединение. Таким образом, факт протекания процессов расходования и регенерации MnO_4^- в системе O_3–MnO_4^-–H^+–Cl^- через одно и то же промежуточное соединение подтверждается возможностью правильного описания экспериментальных скоростей выделения хлора с помощью выражения (9).

Противоположное предположение о том, что процессы восстановления MnO_4^- и окисления Mn(III) протекают через различные промежуточные соединения, противоречит экспериментальным данным. В этом случае скорость выделения хлора будет даваться выражением $\frac{1}{V}\frac{dn_{Cl_2}}{dt} = \frac{dn_{Cl_2}}{Vdt}(O_3, Cl^-) + 2R_1[MnO_4^-]_\infty$, причем все величины, стоящие в его правой части, известны из эксперимента или могут быть рассчитаны. Вычисленные таким образом значения скорости выделения хлора, показанные на рис. 1, 2 пунктирными линиями (2), заметно отличаются от экспериментальных значений.

Таким образом, в настоящей работе впервые исследовано выделение хлора при окислении хлорид-ионов совместным действием O_3 и MnO_4^- в кислой среде. Обнаружен переносный катализ реакции O_3 с Cl^- ионами MnO_4^-: MnO_4^- реагирует с Cl^- с выделением Cl_2, и при этом восстанавливается до соединений марганца в низких степенях окисления, которые окисляются озоном обратно до MnO_4^-. По сравнению с другими исследованными нами системами [2, 6, 7], в этой системе удельная скорость окисления хлорид-иона наибольшая. Перманганат-ион можно использовать в качестве катализатора реакций озона с неактивными субстратами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32915) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (проект НШ № 1275.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гринберг А.А., Шашуков Е.А., Попова Н.Н., Вяткин В.Е.* // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. Вып. 2. С. 489.
2. *Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В. и др.* // Там же. 2003. Т. 44. № 6. С. 810.
3. *Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В. и др.* // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 5. С. 496.
4. *Леванов А.В., Кусков И.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. В печати.
5. *Hoigné J., Bader H., Haag W.R., Staehelin J.* // Water Research. 1985. V. 19. № 8. P. 993.
6. *Леванов А.В., Кусков И.В., Койайдарова К.Б. и др.* // Кинетика и катализ. В печати.
7. *Леванов А.В., Кусков И.В., Койайдарова К.Б. и др.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 1. С. 147.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 658–662

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.135

ЭНЕРГИИ ГИББСА ПЕРЕНОСА ИОНОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ ВОДЫ В ВОДНО-АЦЕТОНОВЫЕ СМЕСИ

© 2006 г. Т. И. Чанкина, В. И. Парфенюк

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново
E-mail: vip@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 13.01.2005 г.

Методом вольтовых разностей потенциалов при 298.15 K определены реальный первичный эффект среды ионов кальция и реальная энергия Гиббса переноса Ca^{2+} из воды в смешанный растворитель вода–ацетон (Me_2CO). Получена величина поверхностного потенциала на границе раздела растворитель/газовая фаза $\Delta\chi^{Me_2CO} = -0.337$ В. С учетом этой величины рассчитаны химические термодинамические характеристики ионов кальция. Проведено сопоставление термодинамических характеристик пересольватации 2–1-электролита с аналогичными ранее полученными величинами для 1–1-электролита.

Актуальность проблемы определения термодинамических характеристик сольватации индивидуальных ионов в растворах определяется широким спектром теоретических и практических задач, при решении которых требуется информация об индивидуальных свойствах сольватируемых ионов. При исследовании закономерностей сольватации индивидуальных ионов в бинарных растворителях наблюдается недостаток экспериментальных данных о термодинамических характеристиках переноса катионов 2–1-электролитов из воды в водно-органические смеси. В настоящей работе исследована термодинамика пересольватации иона кальция в водных смесях ацетона.

В литературе имеются данные по функциям переноса только 1–1-электролитов (KCl, KBr, RbCl, CsCl) из воды в смеси вода–ацетон при 298.15 K [1]. Информация о термодинамических характеристиках переноса индивидуальных ионов (K^+, Na^+, Li^+, Cs^+, Rb^+) из воды в чистый ацетон представлена в работе [2]. Позднее нами исследовано поведение катионов Na^+ и K^+ в смешанном растворителе вода–ацетон различного состава [3, 4]. В работе [5] представлены стандартные энергии Гиббса пересольватации ионов Ca^{2+} в нитробензоле, полученные методом циклической вольтамперометрии.

В настоящей работе на основе проведенного анализа химических энергий Гиббса переноса ионов Ca^{2+} из воды в водно-ацетоновый растворитель различного состава ($\Delta_{tr}G^{o,\,хим}_{Ca^{2+}}$) выяснены особенности сольватации ионов Ca^{2+} в смесях вода–ацетон. Расчеты выполнены на базе метода вольтовых разностей потенциалов. Этот метод имеет две особенности. Во-первых, он позволяет непосредственно из экспериментальных данных определить реальные термодинамические характеристики индивидуальных ионов (первичный эффект среды ионов $\lg\gamma^{p}_{0i}$ и реальные энергии Гиббса переноса ионов из воды в смешанный растворитель $\Delta_{tr}G^{o,\,p}_i$); во-вторых, открывает возможность расчета поверхностного потенциала на границе раздела раствор/газовая фаза ($\Delta\chi$). Эта величина представляет собой разность электрических потенциалов между точками, расположенными по разные стороны двойного электрического слоя, составляющего поверхность фазы [6]. Учет межфазных потенциалов лежит в основе концепции, предложенной в работе [7]. Знание величины поверхностного потенциала дает возможность перейти от реальных термодинамических характеристик индивидуальных ионов к химическим – $\lg\gamma^{хим}_{0i}$ и $\Delta_{tr}G^{o,\,хим}_i$. Разграничение между реальной и химической энергией сольватации проведено согласно Ланге и Мищенко [8].

Для исследования растворов электролитов с целью получения термодинамических характеристик переноса индивидуальных ионов в данной работе применен метод вертикальной струи, предложенный Кенриком [9]. Измерение вольтовой разности потенциалов происходит между двумя движущимися поверхностями жидкостей. В основе его возникновения лежит способность струи проводящей жидкости, протекающей из изолированного сосуда, принимать потенциал той точки пространства, вблизи которой струя самопроизвольно разбивается на капли. Основное достоинство метода вертикальной струи заключается в том, что поверхности сравниваемых растворов не-

прерывно обновляются (в отличие от методов радиоактивного зонда [10] и конденсаторного [11]). В связи с этим они не успевают адсорбировать поверхностно-активные вещества [12], что увеличивает надежность результатов эксперимента. Данная методика в дальнейшем неоднократно совершенствовалась и модифицировалась [13]. В работе [7] представлена современная схема экспериментальной установки методом вольтовых разностей потенциалов и подробная методика проведения эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В основе расчета реальных термодинамических характеристик отдельных ионов лежат значения компенсирующих напряжений (ΔV, В) вольта-цепей, измеренные методом вертикальной струи (метод Кенрика):

$$\text{ИСЭ(Ca)}|\text{CaCl}_2(m), \text{S}(x)|\text{газовая фаза}|0.05m\text{CaCl}_2(\text{H}_2\text{O})|\text{ИСЭ(Ca)}.$$

Здесь m – моляльность раствора $CaCl_2$ (0.0025–0.05 моль/кг); S – смешанный растворитель вода–ацетон; x – мольная доля ацетона в смеси (x = 0.0–0.6). За растворы сравнения взяты водные растворы $CaCl_2$ с концентрацией 0.05 m. В качестве электродов, обратимых к ионам кальция, использовались твердомембранные ионоселективные электроды (ИСЭ) фирмы "Crytur" типа 21-17. Надежность и работоспособность электродов проверялась путем измерения ЭДС цепей без переноса в воде и смешанных растворителях при различных концентрациях $CaCl_2$. Кальциевый электрод работает в пределах x = 0.0–0.6, в связи с этим исследования в области более высокого содержания органического компонента невозможны.

В качестве исследуемого электролита использовался кальций хлористый квалификации "ос.ч.", который подвергался дополнительной сушке в вакуумном сушильном шкафу при 393 K. Исходный ацетон "х.ч." содержит примеси воды и альдегидов. Для разрушения альдегидов ацетон перегонялся над небольшим количеством $KMnO_4$. Затем для высушивания ацетон пропускался через колонку, заполненную молекулярными 4А ситами, и выдерживался над K_2CO_3 [14].

Принципиальная схема экспериментальной установки, с помощью которой измерялись компенсирующие напряжения вольта-цепей, а также подробная методика проведения эксперимента приведены в работе [7]. Сила тока, возникающая в цепи измерительного прибора, очень мала и по расчетам Рэндлса составляет 10^{-11}–10^{-12} А [15]. Для измерения таких малых токов в наших исследованиях использовался электрометр ИТН-7, выполненный на базе динамического конденсатора, что гарантировало высокое входное сопротивление прибора (10^{17} Ом). Измерение значений ΔV проводилось в воздушном термостате с тщательным заземлением.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В ходе эксперимента нами были получены компенсирующие напряжения исследуемых вольта-цепей (ΔV, В). В результате математической обработки рассчитан реальный первичный эффект среды ионов кальция $\lg\gamma^{\text{p}}_{0\text{Ca}^{2+}}$ в смесях вода–ацетон. Связь разности ΔV в воде и неводном растворителе с активностью ионов кальция выражается соотношением

$$\Delta V(\text{H}_2\text{O}) - \Delta V(\text{S}) = \\ = E_0^{\text{H}_2\text{O}} - E_0^{\text{S}} + \theta\lg\frac{a_i^{\text{p}}(\text{H}_2\text{O})}{a_i^{\text{p}}(\text{S})} \pm \Delta\chi, \quad (1)$$

где $E_0^{\text{H}_2\text{O}}$ и E_0^{S} – стандартные потенциалы электродов в воде и неводном растворителе; $\Delta\chi$ – поверхностный потенциал на границе раздела раствор/газовая фаза.

Обозначим

$$E_0^{\text{H}_2\text{O}} - E_0^{\text{S}} \pm \Delta\chi(\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{S}) = \Delta_i, \quad (2)$$

тогда

$$\Delta V(\text{H}_2\text{O}) - \Delta V(\text{S}) = \Delta_i + \theta\lg\frac{a_i^{\text{p}}(\text{H}_2\text{O})}{a_i^{\text{p}}(\text{S})}. \quad (3)$$

Величины Δ_i были определены графически как расстояние между прямыми $\Delta V = f(-\lg m)$ при $\lg m = 0$. Изменение энергии Гиббса $\Delta_{\text{tr}}G_i^\circ$ (1 ⟶ 2) при данной температуре определяется разностью стандартных химических потенциалов ионов сорта i в растворителях 1 и 2. В соответствии с рекомендацией ИЮПАК под стандартным раствором понимается идеальный гипотетический раствор, в котором $(a_k c_k^\circ / c_k)^\infty = 1$ (c_k° – стандартная концентрация, a_k – активность, k – любой компонент рас-

Реальный ($\lg\gamma^{p}_{0Ca^{2+}}$) и химический ($\lg\gamma^{хим}_{0Ca^{2+}}$) первичный эффект среды для ионов кальция, реальные ($-\Delta_{tr}G^{o,p}_{Ca^{2+}}$) и химические ($\Delta_{tr}G^{o,хим}_{Ca^{2+}}$) энергии Гиббса (кДж/моль) переноса ионов кальция из воды в смешанный растворитель вода–ацетон при 298.15 K

x	$-\lg\gamma^{p}_{0Ca^{2+}}$	$\lg\gamma^{хим}_{0Ca^{2+}}$	$-\Delta_{tr}G^{o,p}_{Ca^{2+}}$	$\Delta_{tr}G^{o,хим}_{Ca^{2+}}$
0.00	0	0	0	0
0.08	11.05	4.14	63.1	23.6
0.10	10.26	4.93	57.4	28.1
0.12	9.36	5.83	56.7	33.3
0.18	8.81	6.38	54.0	36.4
0.20	8.87	6.32	50.7	36.1
0.40	7.54	7.59	43.1	43.6
0.60	7.60	7.64	43.0	43.9

твора, кроме растворителя) и компонент k обладает теми же парциальными характеристиками, что и в бесконечно разбавленном растворе. В бесконечно разбавленном растворе коэффициенты активности растворенных веществ принимаются равными единице. В этом случае делалось допущение, что выражение $\lg[a^{p}_{i}(H_2O)/a^{p}_{i}(S)] = 0$, и тогда

$$\Delta V(H_2O) - \Delta V(S) = \Delta_i. \quad (4)$$

Значения Δ_i были использованы для расчета реальных первичных эффектов среды исследуемых индивидуальных ионов:

$$\lg\gamma^{p}_{0i} = -\Delta_i/\theta, \quad (5)$$

где $\theta = 2.303RT/zF$ (z – заряд иона кальция).

Метод расчета химических первичных эффектов среды индивидуальных ионов $\lg\gamma^{хим}_{0i}$ основан на использовании значений реальных первичных эффектов среды индивидуальных ионов и величины изменения поверхностного потенциала на границе раздела фаз ($\Delta\chi$). Известно, что реальный первичный эффект катионов среды связан с химическим следующим соотношением:

$$\lg\gamma^{хим}_{0i} = \lg\gamma^{p}_{0i} + \Delta\chi/\theta. \quad (6)$$

Химические и реальные первичные эффекты среды ионов существенно различаются по своему физическому смыслу. Первые измеряются работой переноса одного моля компонента i из стандартного состояния в растворителе сравнения в стандартное состояние в сравниваемом растворителе. Вторые, кроме указанной работы переноса, включают работу по преодолению межфазной границы, характеризующейся определенным значением поверхностного потенциала. Поэтому определение $\lg\gamma^{хим}_{0i}$ позволяет получить наиболее объективную картину влияния изменения свойств растворителя на сольватацию индивидуальных ионов.

Реальные ($\Delta_{tr}G^{o,p}_{Ca^{2+}}$) и химические ($\Delta_{tr}G^{o,хим}_{Ca^{2+}}$) энергии Гиббса переноса ионов кальция из воды в смешанный растворитель рассчитывали по следующим уравнениям:

$$\Delta_{tr}G^{o,p}_{Ca^{2+}} = 2.303RT\lg\gamma^{p}_{0Ca^{2+}}, \quad (7)$$

$$\Delta_{tr}G^{o,хим}_{Ca^{2+}} = 2.303RT\lg\gamma^{хим}_{0Ca^{2+}}. \quad (8)$$

Данные величины связаны между собой соотношением:

$$\Delta_{tr}G^{o,p}_{Ca^{2+}} = \Delta_{tr}G^{o,хим}_{Ca^{2+}} + 2F\Delta\chi. \quad (9)$$

Точное определение величины $\Delta\chi$ – один из ключевых моментов при расчете химических термодинамических характеристик отдельных ионов. Наиболее полно проблема изучения скачка потенциала на границах раздела фаз нашла свое отражение в работах Трасатти [16], который рассмотрел физические, химические и структурные аспекты строения межфазной границы. Величина $2F\Delta\chi$ характеризует энергетические затраты, связанные с переносом моля ионов кальция через границу раздела фаз.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице представлены вычисленные непосредственно из экспериментальных значений ΔV реальные ($\lg\gamma^{p}_{0Ca^{2+}}$) и химические ($\lg\gamma^{хим}_{0Ca^{2+}}$) первичные эффекты среды для ионов кальция при величине погрешности 0.3. Как следует из приведенных значений, величины $\lg\gamma^{p}_{0Ca^{2+}}$ отрицательны для составов смешанного растворителя, тогда как для ионов хлора эти значения положительны [4]. Различие в знаках величины $\lg\gamma^{p}_{0i}$ для катионов и анионов объясняется тем, что при добавлении к воде ацетона происходит значительное изменение структуры поверхностного слоя на границе раствор/газовая фаза. Поверхностно-активные молекулы Me_2CO, адсорбируясь на поверхности воды, сообщают газовой фазе более отрицательный потенциал. Благодаря этому образовавшийся двойной слой адсорбированных молекул неводного растворителя препятствует выходу ионов хлора из раствора в газовую фазу через границу раздела фаз и, наоборот, способствует выходу ионов кальция. Значения химических пер-

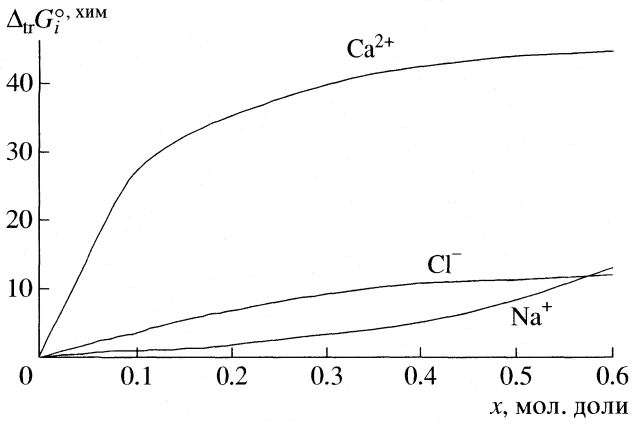
вичных эффектов среды ионов кальция и хлора $\lg\gamma_{0i}^{\text{хим}}$ положительны и увеличиваются с ростом концентрации неводного компонента. Указанный факт свидетельствует о том, что исследуемые ионы лучше сольватированы водой, чем водно-органическим растворителем. Это связано с уменьшением диэлектрической проницаемости смесей по сравнению с водой и ослаблением специфического взаимодействия ионов с неводным компонентом смеси [17].

Рассчитанные по уравнениям (7), (8) значения реальных ($\Delta_{tr}G^{\circ,\text{р}}_{Ca^{2+}}$) и химических ($\Delta_{tr}G^{\circ,\text{хим}}_{Ca^{2+}}$) энергий Гиббса переноса ионов кальция из воды в смеси вода–ацетон представлены в таблице. Величина погрешности составила 0.4 кДж/моль. Обсуждаются значения $\Delta_{tr}G^{\circ,\text{хим}}_{Ca^{2+}}$, поскольку они дают более объективную картину состояния индивидуальных ионов в растворе и характеризуют особенности их взаимодействия с молекулами растворителя в объеме раствора. Как показал анализ этих значений, они положительны и растут при увеличении содержания Me_2CO в исследуемой смеси, что подтверждает ослабление сольватации ионов кальция по сравнению с водой.

Проведено сопоставление значений химических энергий Гиббса переноса ионов Ca^{2+}, Na^+ и Cl^- из воды в водно-ацетоновые смеси. Из рисунка видно, что значение $\Delta_{tr}G^{\circ,\text{хим}}_{Ca^{2+}}$ при увеличении содержания ацетона до 0.6 мол. доли возрастает на 43.3 кДж/моль, тогда как $\Delta_{tr}G^{\circ,\text{хим}}_{Cl^-}$ – всего на 12.2 кДж/моль (данные для иона хлора получены ранее [4]). Следовательно, при добавлении к воде апротонного растворителя ацетона основной вклад в общую энергию пересольватации 2–1-электролита вносит катион. Однако для 1–1-электролитов наблюдалась иная картина: вклады ионов противоположного знака в общую энергию пересольватации практически одинаковы во всем диапазоне составов [4]. Этот факт рассматривался нами как свидетельство того, что состав сольватных оболочек ионов Na^+ и Cl^- в водно-ацетоновых смесях изменяется примерно пропорционально изменению состава растворителя в массе в отличие от ионов Ca^{2+} и Cl^-.

Объективной оценкой правильности полученных нами данных является сравнение термодинамических характеристик ионов кальция, полученных различными способами. Так, например, величина $\Delta_{tr}G^{\circ,\text{хим}}_{Ca^{2+}}$ определена нами также по соотношению:

$$\Delta_{tr}G^{\circ,\text{хим}}_{Ca^{2+}} = \Delta_{tr}G^{\circ}_{CaCl_2} - 2\Delta_{tr}G^{\circ,\text{хим}}_{Cl^-},$$



Зависимости химической энергии Гиббса переноса $\Delta_{tr}G_i^{\circ,\text{хим}}$ ионов Ca^{2+}, Na^+ и Cl^- [4] от состава смешанного растворителя вода–ацетон.

где $\Delta_{tr}G^{\circ}_{CaCl_2}$ – суммарные термодинамические характеристики переноса стехиометрической смеси ионов из воды в смешанный растворитель, полученные в этой же работе методом ЭДС цепей без переноса. Значения $\Delta_{tr}G^{\circ,\text{хим}}_{Ca^{2+}}$, полученные двумя различными путями, находятся в удовлетворительном согласии (в пределах погрешности, равной 0.02). Достаточно четко проявляется резкое изменение хода кривой $\Delta_{tr}G^{\circ,\text{хим}}_{Ca^{2+}}$ в области $0 < x < 0.2$ мол. доли. Связано это с тем, что наиболее существенные перестройки структуры водно-ацетоновой смеси происходят при $x < 0.25$ мол. доли [18, 19].

Таким образом, метод вольтовых разностей потенциалов достаточно эффективен для исследования состояния индивидуальных ионов в растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Справочник / Под ред. Г.М. Полторацкого. Л.: Химия, 1984. 302 с.
2. *Marcus Y.* Ion solvation. N.Y.: Wiley, 1985. 306 p.
3. *Парфенюк В.И., Парамонов Ю.А., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. С. 121.
4. *Парфенюк В.И., Парамонов Ю.А.* // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 1396.
5. *Маркин В.С., Волков А.Г.* // Там же. 1987. Т. 23. С. 1105.
6. *Бейтс Р.* Определение pH. Теория и практика. Л.: Химия, 1972. 158 с.
7. *Парфенюк В.И.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 851.
8. *Lange E., Mishchenko K.P.* // Z. phys. Chem. 1930. B. A149. № 1/2. S. 1.

9. *Kenrik F.B.* // Ibid. 1896. B. 19. S. 625.
10. *Фрумкин А.Н.* // Тр. Физ.-хим. ин-та им. Л.Я. Карпова. 1925. Т. 75. Вып. 4. С. 4.
11. *Zisman W.A.* // Rev. Sci. Instrum. 1932. V. 3. P. 367.
12. *Рабинович В.А.* // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. С. 1331.
13. *Рабинович В.А.* Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия, 1985. 176 с.
14. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
15. *Rendls J.E.V.* // Disc. Faraday Soc. 1957. V. 10. P. 194.
16. *Trasatti S.* // J. Electroanal. Chem. 1982. V. 138. P. 449.
17. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 179 с.
18. *Озерова Л.Е., Олейникова О.Л., Богданов М.И.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 2927.
19. *Горбунова Т.В., Баталин Г.И.* // Журн. структур. химии. 1976. Т. 52. С. 457.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 663–666

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСА ВАНАДИЯ(V) С МАЛОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2006 г. П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, С. Н. Гридчин, Т. Д. Орлова, М. А. Задорова

Ивановский государственный химико-технологический университет
E-mail: sergei_gridchin@mail.ru

Поступила в редакцию 18.02.2005 г.

Калориметрическим методом исследованы координационные и протолитические равновесия в системе ванадий(V) – малоновая кислота при 298.15 K и $I = 1.0(NaClO_4)$. Впервые определены тепловые эффекты реакций образования комплекса $VO_2CH_2(COO)_2^-$ и ступенчатого протонирования малонат-иона. На основании полученных данных рассчитаны термодинамические характеристики ($\lg K$, ΔG, ΔH, ΔS) исследованных равновесий.

Комплексные соединения ванадия(V) с анионом малоновой кислоты изучались кинетическим методом [1]. Авторы [1], исследуя окисление иодида броматом в присутствии ванадия и малоновой кислоты в слабокислой среде (pH 2.7–2.9), пришли к выводу о существовании комплекса $VO_2CH_2(COO)_2^-$ и рассчитали константу устойчивости комплекса, равную $(3.67 \pm 0.08) \times 10^4$ для температуры 298.15 K и $I = 0.2(NaClO_4)$. В работе [2] спектрофотометрическим методом при 293.15 K в среде перхлората натрия ($I = 1.0$) и общей концентрации ванадия 4.8×10^{-4} моль/л в интервале pH от 1.58 до 4.92 определены константы устойчивости малонатных комплексов $\beta_1 = 3.6 \times 10^4$ и $\beta_2 = 3.35 \times 10^6$. Имея в виду различие в ионной силе раствора и температуры, следует признать, что между величинами β_1, полученными в [1] и [2], наблюдается хорошее соответствие. Для расчета энтальпий реакций комплексообразования и условий проведения эксперимента необходимы и константы ионизации малоновой кислоты. В качестве наиболее вероятных значений констант диссоциации нами взяты средние значения $pK_1 = 2.61 \pm 0.05$ и $pK_2 = 5.06 \pm 0.03$ [3–8].

Из диаграммы равновесного распределения частиц в системе V(V) – малоновая кислота (рис. 1) при 298.15 K и $I = 1.0(NaClO_4)$ видно, что в растворе могут присутствовать частицы VO_2^+, VO_2L^-, $VO_2L_2^{3-}$, HVO_3 (L^{2-} – анион малоновой кислоты $CH_2(COO)_2^{2-}$). В интервале pH 2–3 преобладают частицы VO_2^+ и VO_2L^-. Содержание других частиц не превышает 1%, и возможно независимое определение энтальпии реакции образования комплекса VO_2L^-.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения энтальпии смешения использовали прецизионный калориметр с изотермической оболочкой [9]. Все детали калориметра, соприкасающиеся с агрессивной средой, изготовлены из металлического тантала и тефлона. Работу калориметра проверяли по энтальпии растворения хлорида калия квалификации "ос.ч." в воде. Полученные результаты хорошо согласуются с общепринятыми величинами, например, нами получено значение $\Delta_{sol}H(KCl, p\text{-}p, 3255H_2O) = 17408 \pm 18$ Дж/моль, а в справочнике [10] приведена величина 17401 ± 21 Дж/моль, что свидетельствует об отсутствии заметных систематических погрешностей в работе калориметра.

В работе использовали хлорную кислоту, малоновую кислоту и перхлорат натрия квалифика-

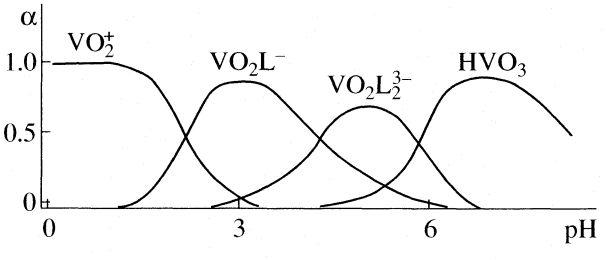


Рис. 1. Диаграмма равновесного распределения частиц в системе $V(V)–H_2L–H_2O$ при 298.15 K и $I = 1.0(NaClO_4)$; α – отношение равновесной концентрации соответствующей частицы к общей концентрации ванадия (V).

Таблица 1. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора $VOCl_3$ (0.2077 моль/л) и $HClO_4$ (0.8014 моль/л) с 0.1001 М раствором малоновой кислотой, I = 1.0 ($NaClO_4$), pH 2.34

$-\Delta_{mix}H$	$-\Delta_{dil}H$
7651	4522
7690	4515
7690	4522
7684	4522

Примечание. $\Delta_{mix}H_{ср} = -7679 \pm 29$, $\Delta_{dil}H_{ср} = -4520 \pm 7$. Для расчета доверительного интервала среднего значения $\Delta H_{ср}$ критерий Стьюдента был взят при вероятности 0.95.

Таблица 2. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия $HClO_4$ (1.4130 моль/кг раствора) с раствором малоновой кислотой, I = 1.0 ($NaClO_4$)

m, г	$-\Delta_{mix}H$	$-\Delta_rH$
$H^+ + L^{2-} = HL^-$ (pH 6.5 → 5.0); $\Delta_rH_{ср} = -2881 \pm 8$		
0.2633	3439	2874
0.2635	3448 (622 ± 4)	2884
0.2644	3447	2883
0.2651	3452	2888
0.2658	3440	2875
$H^+ + HL^- = H_2L$ (pH 3.5 → 2.0); $\Delta_rH_{ср} = -963 \pm 12$		
0.40300	1049	945
0.40185	1064 (416 ± 4)	967
0.40475	1064	965
0.41025	1061	963
0.41110	1070	976

Примечание. Для расчета доверительного интервала среднего значения $\Delta H_{ср}$ критерий Стьюдента был взят при вероятности 0.95; m – навеска $HClO_4$. В скобках приведены значения $-\Delta_{dil}H$.

ции "х.ч.". Концентрации растворов хлорной кислоты определяли обычными титриметрическими методами. Растворы $NaClO_4$ и H_2L готовили по точной навеске. Препарат $VOCl_3$(ж) квалификации "х.ч." подвергался дополнительной очистке двухкратной перегонкой. Основная трудность приготовления раствора $VOCl_3$ заключалась в том, что оксотрихлорид ванадия легко поглощает влагу из воздуха и гидролизуется. Поэтому раствор $VOCl_3$ готовили разрушением ампулы, заполненной $VOCl_3$(ж), на специально разработанной установке [9]. Определение концентрации раствора оксотрихлорида ванадия проводили редоксиметрическим методом, используя дифениламин в качестве индикатора.

Для определения энтальпий реакций образования малонатного комплекса ванадия (V) измеряли тепловые эффекты смешения раствора $VOCl_3$ (0.2077 моль/л) и $HClO_4$ (0.8014 моль/л) с 0.1001 М раствором малоновой кислоты (pH 2.34) при 298.15 K и I = 1.0($NaClO_4$) и тепловые эффекты разведения раствора $VOCl_3$ и $HClO_4$ в растворе "фонового" электрорлита. При заполнении ампулы раствором оксотрихлорида ванадия и хлорной кислоты использовали точно откалиброванный капилляр вместимостью 0.74 мл. Постоянство объема раствора контролировали взвешиванием ампулы до и после заполнения на весах ВЛР-20 с точностью $\pm 5 \times 10^{-5}$ г. Экспериментальные данные по тепловым эффектам смешения ($\Delta_{mix}H$) раствора $VOCl_3$ и $HClO_4$ с раствором малоновой кислоты и разведения ($\Delta_{dil}H$) раствора $VOCl_3$ и $HClO_4$ в растворе перхлората натрия приведены в табл. 1.

Поскольку в литературе отсутствует информация по термодинамическим характеристикам протолитических равновесий малоновой кислоты, соответствующие процессы исследованы в настоящей работе при 298.15 K и I = 1.0($NaClO_4$). Для определения энтальпий реакций протонирования лиганда измеряли тепловые эффекты смешения ($\Delta_{mix}H$) раствора $HClO_4$ (1.413 моль/кг раствора) с 0.02М растворами малоновой кислоты при значениях pH 3.5 и 6.5. Величину pH контролировали потенциометрически pH-метром pH-340. Для внесения необходимых поправок определяли теплоты разведения ($\Delta_{dil}H$) раствора $HClO_4$ в растворе "фонового" электролита. Экспериментальные данные по тепловым эффектам смешения и разведения приведены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При обработке экспериментальных данных была учтена возможность протекания в системе следующих процессов кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования:

$$VO_2^+ + L^{2-} = VO_2L^-, \quad (1)$$

$$VO_2^+ + 2L^{2-} = VO_2L_2^{3-}, \quad (2)$$

$$H^+ + L^{2-} = HL^-, \quad (3)$$

$$2H^+ + L^{2-} = H_2L, \quad (4)$$

$$VO_2^+ + H_2O = HVO_3 + H^+, \quad (5)$$

$$VO_2^+ + H_2O = VO_3^- + 2H^+, \quad (6)$$

$$VO_2^+ + 2H_2O = HVO_4^{2-} + 3H^+, \quad (7)$$

$$VO_2^+ + 2H_2O = VO_4^{3-} + 4H^+, \quad (8)$$

$$H^+ + OH^- = H_2O. \quad (9)$$

Расчет равновесий выполнен по методу Бринкли [11, 12] с использованием программы RRSU [12, 13]. Величины констант устойчивости малонатных комплексов при $I = 1.0(NaClO_4)$ взяты из [2], а значения констант гидролиза ванадия(V) – из [14]. Результаты расчета свидетельствуют, что при концентрационных условиях, выбранных для исследования равновесий комплексообразования, в системе реализуются следующие процессы:

$$HL^- + VO_2^+ = VO_2L^- + H^+, \quad \Delta_rH_{10}, \quad (10)$$

$$HL^- + H^+ = H_2L, \quad \Delta_rH_{11}. \quad (11)$$

Тепловой эффект реакции (10) может быть рассчитан из соотношения

$$\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H = ([VO_2L^-]\Delta_rH_{10} + (12)$$
$$+ ([H_2L]_{кон} - [H_2L]_{исх})\Delta_rH_{11})/c_V,$$

где $[VO_2L^-]$ – равновесная концентрация частицы VO_2L^- в конечном растворе; c_V – общая концентрация ванадия в конечном растворе; $[H_2L]_{исх}$, $[H_2L]_{кон}$ – равновесные концентрации частицы H_2L в начале и конце калориметрического опыта.

Величины тепловых эффектов реакций протонирования частиц HL^- и L^{2-} могут быть найдены из данных по тепловым эффектам взаимодействия раствора хлорной кислоты с растворами малоновой кислоты. Диаграмма кислотно-основных равновесий малоновой кислоты (рис. 2) показывает, что при pH 6.5 ⟶ 5.0 протекает процесс (3), а при pH от 3.5 ⟶ 2.0 – процесс (11). Поправка на тепловой эффект процесса (9) в этих условиях незначительна. Изменение энтальпии в процессах (3) и (11) может быть рассчитано по уравнению:

$$\Delta_rH_{3,11} = (\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H)/\alpha, \quad (13)$$

где $\Delta_{mix}H$ – тепловой эффект смешения $HClO_4$ с раствором малоновой кислоты, имеющей заданное значение pH (6.5 для процесса (3) и 3.5 для процесса (11)); $\Delta_{dil}H$ – тепловой эффект разведения $HClO_4$ в растворе "фонового" электролита; α – полнота протекания процесса (3) или (11).

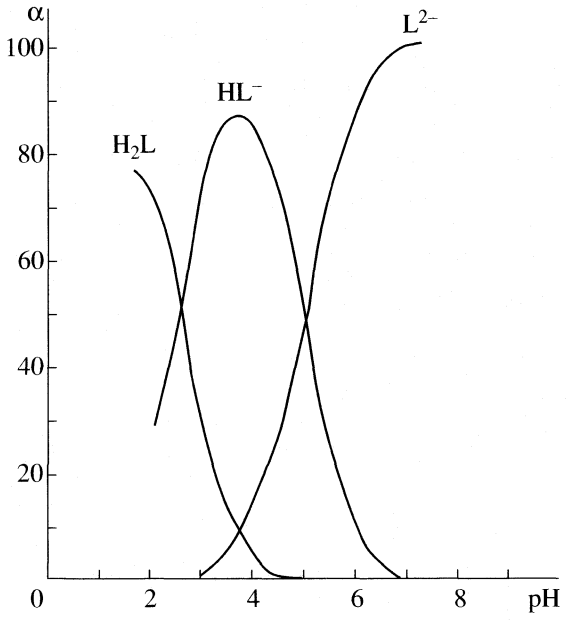


Рис. 2. Диаграмма кислотно-основных равновесий малоновой кислоты в водном растворе при 298.15 K и $I = 1.0(NaClO_4)$; α – отношение равновесной концентрации соответствующей частицы к общей концентрации малоновой кислоты.

Наличие информации по термодинамическим характеристикам процессов (3) и (10) позволяет рассчитать соответствующие параметры для реакции (1) образования малонатного комплекса ванадия(V)

$$\lg K_1 = \lg K_3 + \lg K_{10}, \quad \Delta_rH_1 = \Delta_rH_3 + \Delta_rH_{10}. \quad (14)$$

Величины термодинамических характеристик ($\lg K$, Δ_rG, Δ_rH, Δ_rS) исследованных равновесий с участием ванадия (V) и малоновой кислоты, полученные на основании выполненных в настоящей

Таблица 3. Термодинамические характеристики реакций комплексообразования и протонирования с участием ванадия(V) и малоновой кислоты при 298.15 K и $I = 1.0$ ($NaClO_4$)

Процесс	$\lg K$	$-\Delta G$, Дж/моль	$-\Delta H$, Дж/моль	ΔS, Дж/(моль K)
$VO_2^+ + L^{2-} = VO_2L^-$	4.56 ± 0.02	26028 ± 114	7016 ± 34	63.8 ± 0.4
$VO_2^+ + HL^- = VO_2L^- + H^+$	–0.50 ± 0.04	–2854 ± 228	4135 ± 33	–23.4 ± 0.8
$H^+ + HL^- = H_2L$	2.61 ± 0.05	14898 ± 286	963 ± 12	46.7 ± 1.0
$H^+ + L^{2-} = HL^-$	5.06 ± 0.03	28882 ± 172	2881 ± 8	87.2 ± 0.6
$2H^+ + L^{2-} = H_2L$	7.67 ± 0.05	43780 ± 286	3844 ± 15	133.9 ± 1.0

работе термохимических измерений и результатов спектрофотометрических исследований [2], приведены в табл. 3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Калинина В.Е.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1965. 28 с.
2. *Воронова Э.М., Ивакин А.А.* // Тр. ин-та химии УФАН СССР. 1969. Вып. 14. С. 1564.
3. *Abdullah P., Monk C.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1985. V. 81. P. 983.
4. *Patel P., Patel V., Bhattacharya P.* // Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 3163.
5. *Bernardo P.* // J. Inorg. Nucl. Chem. V. 39. P. 1959.
6. *Hamman A., Olin A.* // Acta Chem. Scand. 1977. V. 34. P. 384.
7. *Pellein I., Grenthe I.* // Ibid. 1971. V. 25. P. 1387.
8. *Foti C., Gianuzza A., Licastro F.* // Ibid. 1994. V. 84. P. 295.
9. *Васильев В.П., Воробьев П.Н.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. С. 2859.
10. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1982. Вып. 10.
11. *Бугаевский А.А., Дунай Б.А.* // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. С. 205.
12. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. 112 с.
13. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
14. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 667–672

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.7:532.12; 532.133

РАСЧЕТ ЧАСТОТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЯЗКОСТИ И МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

© 2006 г. С. Одинаев, Н. Ш. Шарифов, А. Ш. Додарбеков

Академия наук Республики Таджикистан, Физико-технический институт, Душанбе
Таджикский технический университет им. М.С. Осими, Душанбе

Поступила в редакцию 22.03.2005 г.

На основе ранее полученных динамических выражений для коэффициентов объемной $\eta_v(\omega)$ и сдвиговой $\eta_s(\omega)$ вязкости, а также объемного $K(\omega)$ и сдвигового $\mu(\omega)$ модулей упругости, при определенном выборе модели структуры раствора и в приближении теории осмотических свойств растворов, произведен численный расчет указанных величин. Потенциал межчастичного взаимодействия представлен в виде суммы потенциала твердых сфер и кулоновского притяжения; соответствующие значения термодинамических параметров плотности ρ, температуры и концентрации C, а также адиабатического объемного модуля упругости K_s, взяты из экспериментальных работ. Результаты численных расчетов вязкоупругих свойств растворов в широком интервале изменения термодинамических параметров и частот приведены в виде графиков и таблиц. Проведены сравнения с имеющимися экспериментальными данными. Получено удовлетворительное согласие теоретических значений вязкоупругих свойств растворов электролитов с экспериментальными литературными данными и результатами численных экспериментов для классических жидкостей.

Краткий обзор экспериментальных и теоретических работ по исследованию явлений переноса и упругих свойств растворов электролитов приведен в [1]. Однако "чистых" экспериментов по измерению динамических коэффициентов вязкости и модулей упругости нет, за исключением машинных экспериментов для жидкостей [2–4]. Для простых жидкостей методом молекулярной динамики рассчитаны частотные зависимости сдвиговой вязкости и теплопроводности для Ar и CH_4; для этих веществ получены низкочастотные асимптотики, пропорциональные частоте внешнего воздействия $\omega^{1/2}$. Знание зависимостей модулей упругости от плотности, концентрации и температуры в широком диапазоне частот позволяют получить более точные реологические уравнения состояния для жидкостей, в частности, растворов электролитов и по заданным реологическим свойствам предсказать область их применения.

В связи с этим представляет большой интерес проведение численных расчетов на основе аналитических выражений, полученных в [1], для динамических коэффициентов объемной $\eta_v(\omega)$ и сдвиговой $\eta_s(\omega)$ вязкости, а также модулей объемной $K(\omega)$ и сдвиговой $\mu(\omega)$ упругости, и сопоставление результатов с имеющимися экспериментальными и теоретическими литературными данными.

Выбор статистической модели раствора. Выражения для описания вязкоупругих свойств растворов электролитов [1], определяются через потенциальную энергию частиц раствора $\Phi_{ab}(r, \Omega_s)$ и бинарную коррелятивную функцию распределения $n_{ab}(r, \Omega_s)$. Здесь $r = |\mathbf{r}|$ – безразмерное межчастичное расстояние, $\Omega_s = (\vartheta_s, \alpha_s)$ – полярные углы, описывающие ориентацию диполя относительно оси, соединяющей центры масс взаимодействующих частиц. Поэтому для исследования количественных характеристик вязкоупругих свойств и проведения численных расчетов, потребуется выбор модели раствора, которая описывается посредством потенциальной энергии взаимодействующих частиц $\Phi_{ab}(r, \Omega_s)$ и бинарной плотности $n_{ab}(r, \Omega_s, n, T)$, или в случае однородной системы – радиальной функции распределения $g_{ab}(r, n, T)$.

Радиальную функцию распределения можно определить, исходя из экспериментальных данных по рассеянию рентгеновских лучей или тепловых (медленных) нейтронов, так как фурье-образ $g_{ab}(r, n, T)$ прямо связан с угловой зависимостью интенсивности когерентного рассеяния рентгеновских лучей и медленных нейтронов в жидкостях. Теоретическое определение $g_{ab}(r, n, T)$ в общем случае заключается в построении и решении интегро-дифференциального уравнения, связывающего $g_{ab}(r, n, T)$ с потенциалом средних сил $\Psi_{ab}(r, n, T)$. При этом используются различные приближенные уравнения и приближенные методы решения [5].

Современная количественная теория растворов электролитов основана на одновременном

учете теплового движения ионов и их электростатического взаимодействия. В более высоких приближениях учитываются также конечные размеры ионов и их взаимодействие с молекулами растворителя. В ионно-молекулярных системах, к которым относятся растворы электролитов, дальнодействующий кулоновский характер взаимодействия приводит к интенсивным межчастичным корреляциям. Вследствие этого система приобретает особые коллективные свойства. Они проявляются прежде всего в экранировании межчастичных взаимодействий. Дипольное экранирование определяет диэлектрические свойства молекулярной подсистемы (растворителя), а ионное – приводит к экспоненциальному убыванию электростатических сил.

Потенциальная энергия парного взаимодействия между структурными единицами раствора, согласно [6], имеет вид:

$$\Phi_{ab}(r) = \sum_{i<j}\Phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i,j}\Phi_{s}(r_{ij}) + \sum_{i<j}\Phi_{ss}(r_{ij}), \quad (1)$$

где $\Phi_{ij}(r_{ij})$ – межионные, $\Phi_{is}(r_{ij})$ – ионно-молекулярные и $\Phi_{ss}(r_{ij})$ – межмолекулярные потенциалы взаимодействия. Определение межчастичной потенциальной энергии в виде (1), является очень трудной задачей и только в некоторых приближениях возможно на основе квантово-механических расчетов.

При решении практических задач используют модельные потенциалы, т.е. задают функциональную форму для потенциала межчастичных взаимодействий с использованием ряда параметров, которые находятся путем обработки экспериментальных данных. К таким простым модельным потенциалам относятся: потенциалы упругих шаров, Леннард-Джонса, Кеезома, Штокмайера и др., подробный анализ которых приведен в [6].

Для проведения численных расчетов, ограничимся сферико-симметричным случаем и выбираем наипростейшую полуфеноменологическую модель раствора, которая описывается на основе теории осмотических свойств растворов [6]. При этом растворитель предполагается бесструктурным (т.е. в нем имеет место тепловое движение ионной подсистемы). Вклад растворителя учитывается коэффициентами диэлектрической проницаемости (ε) и трения (β_a, β_b) ионов сорта *a*, *b*.

Потенциал межчастичного взаимодействия выбираем в виде потенциала твердых сфер и кулоновского притяжения в следующем виде:

$$\Phi_{ab}(r) = \begin{cases} \infty, & r \le 1 \quad (r_{ab} \approx d_{ab}), \\ U^{k}_{ab} = \dfrac{e_a e_b}{d_{ab}\varepsilon r} = \dfrac{z_a z_b e^2}{d_{ab}\varepsilon r}, & r > 1, \end{cases} \quad (2)$$

где $d_{ab} = (d_a + d_b)/2$ – средний диаметр частиц, $r = r_{ab}/d_{ab}$ – приведенное межчастичное расстояние, $r_{ab} = q_b - q_a$ – взаимное расстояние между ионами, ε – коэффициент диэлектрической проницаемости растворителя, *e* – элементарный заряд, z_a и z_b – валентность ионов сортов *a* и *b*.

Следуя [6], радиальную функцию распределения ионной подсистемы запишем следующим образом:

$$q_{ab}(r) = y(r, \overset{*}{\rho})\exp[-\Phi_{ab}(r)/kT], \quad (3)$$

где $\Phi_{ab}(r)$ – потенциал взаимодействия базисной системы в виде (2), *k* – постоянная Больцмана, *T* – температура, $y(r, \overset{*}{\rho})$ – бинарная функция распределения двух полостей.

Следует отметить, что для функции $y(r, \overset{*}{\rho})$ в [6] имеется аналитическое решение уравнения Перкуса–Йевика для твердых сфер на расстоянии $1 < r \le 5$. Однако в силу сложности аналитических выражений для динамических коэффициентов сдвиговой и объемной вязкостей, а также динамических модулей сдвиговой и объемной упругостей, полученных в [1], в первом приближении мы ограничимся контактным значением $y(r, \overset{*}{\rho}) \approx y(\overset{*}{\rho})$ на расстоянии $r \approx 1$ ($r_{ab} \approx d_{ab}$), полученное Карнаханом–Старлингом в виде

$$y(\overset{*}{\rho}) = (2 - \overset{*}{\rho})/2(1 - \overset{*}{\rho})^3, \quad (4)$$

где $\overset{*}{\rho} = (\pi/6)n d^3_{ab} = (\pi/6)(\rho d^3_{ab} N_0/M)$ – приведенная плотность, ρ – плотность раствора, N_0 – число Авогадро, *M* – молярная масса.

Полуфеноменологическая модель в виде (2)–(4) позволяет провести численный расчет вязкоупругих свойств растворов в широком интервале изменения термодинамических параметров состояния.

Частотная дисперсия вязкоупругих свойств растворов электролитов

Воспользуемся исходными выражениями для динамических коэффициентов объемной $\eta_v(\omega)$ и сдвиговой $\eta_s(\omega)$ вязкостей, а также модулей объемной $K(\omega)$ и сдвиговой $\mu(\omega)$ упругостей, полученными в [1], в следующем виде:

$$\begin{Bmatrix} \eta_v(\omega) \\ K_r(\omega) \end{Bmatrix} = \sum_{a,b}\frac{2\pi}{3} n_a n_b d^3_{ab}\int_0^\infty dr r^2 \frac{\partial \Phi_{ab}}{\partial r} \times \times \int_0^r \begin{Bmatrix} G_1(r, r_1, \omega) \\ \omega G_2(r, r_1, \omega) \end{Bmatrix} \overset{*}{\varphi}_{ab}(r_1) r_1 dr_1, \quad (5)$$

$$\begin{Bmatrix}\eta_s(\omega)\\ \mu(\omega)\end{Bmatrix} = \sum_a \begin{Bmatrix}\tau_a\\ (\omega\tau_a)^2\end{Bmatrix}\frac{n_a kT_0}{1+(\omega\tau_a)^2} + \sum_{a,b}\frac{2\pi}{15}n_a n_b d_{ab}^3\int_0^\infty drr^2\frac{\partial\Phi_{ab}}{\partial r}\times \quad (6)$$

$$\times\int_0^r\begin{Bmatrix}G_1(r,r_1,\omega)\\ \omega G_2(r,r_1,\omega)\end{Bmatrix}\frac{\partial g_{ab}^\circ(r_1)}{\partial r_1}r_1^2dr_1,$$

где

$$\begin{Bmatrix}G_1(r,r_1,\omega)\\ G_2(r,r_1,\omega)\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}+\\ -\end{Bmatrix}\frac{\tau_1}{\alpha_{ab}}\left(\frac{\tau_{ab}}{\tau_1}\right)[(\sin\varphi_1 \mp \quad (7)$$

$$\mp\cos\varphi_1)e^{-\varphi_1} - (\sin\varphi_2 \pm \cos\varphi_2)e^{-\varphi_2}],$$

$$\varphi_{ab}^*(r_1) = 2g_{ab}^\circ(r_1)\left\{1+\frac{r_1}{6}\frac{\partial\ln g_{ab}^\circ(r_1)}{\partial r_1} - \right. \quad (8)$$

$$\left. -\frac{1}{2}\left[\rho\left(\frac{\partial\ln g_{ab}^\circ}{\partial\rho}\right)_T + \gamma T_0\left(\frac{\partial\ln g_{ab}^\circ}{\partial T}\right)_\rho\right]\right\},$$

$$\varphi_1 = \varphi_1^{ab}(r,r_1,\omega) = \frac{\alpha_{ab}}{2}(r-r_1); \quad (9)$$

$$\varphi_2 = \varphi_2^{ab}(r,r_1,\omega) = \frac{\alpha_{ab}}{2}(r+r_1),$$

$K_r(\omega) = K(\omega) - K_s$ – релаксационный модуль объемной упругости $\alpha_{ab} = (2\overset{*}{\omega}_1(\tau_{ab}/\tau_1))^{1/2}$; $\overset{*}{\omega}_1 = \omega\tau_1$ – безразмерная частота, ω – частота внешнего воздействия; K_s – адиабатический модуль объемной упругости $\tau_a = m_a/\beta_a$ – время трансляционной релаксации частиц сорта a; $\tau_{ab} = (d_{ab}^3/kT)(\beta_a\beta_b/(\beta_a+\beta_b))$ – феноменологическое характеристическое время структурной релаксации; m_a, m_b, β_a и β_b – массы и коэффициенты трения частиц сортов a и b, соответственно, $n_a = \rho N_0 c_a/M_a$, $c_a = m_a/m$ – концентрация, M_a – молярная масса частиц сорта a.

Раскрывая суммы в выражениях (5) и (6), с учетом (7) и (9), затем разделяя интегралы на части отталкивания ($0 < r \le 1$) и притяжения ($1 < r \le \infty$), используя потенциал взаимодействия и радиальную функцию распределения, согласно (2)–(4), а также равенство $(d/dr_1)[\exp(-\Phi_{ab}/kT)] = \delta(r-r_1)$ в интервале $0 \le r_1 \le r$ (где $0 \le r \le 1$), после преобразований для $\eta_v(\omega)$, $\eta_s(\omega)$, $K(\omega)$ и $\mu(\omega)$ получим следующие выражения:

а) для коэффициента сдвиговой вязкости и сдвигового модуля упругости

$$\begin{Bmatrix}\eta_s(\omega)\\ \mu(\omega)\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}\eta_s^к(\omega)+\eta_s^п(\omega)\\ \mu_к(\omega)+\mu_п(\omega)\end{Bmatrix}, \quad (10)$$

где $\eta_s^к(\omega)$, $\mu_к(\omega)$ и $\eta_s^п(\omega)$, $\mu_п(\omega)$ – кинетические и потенциальные части коэффициента сдвиговой вязкости и соответствующий им модуль упругости, которые имеют следующий вид:

$$\begin{Bmatrix}\eta_s^к(\omega)\\ \mu_к(\omega)\end{Bmatrix} = \frac{\rho N_0 kT(c_1/M_1)}{1+\overset{*2}{\omega}_1}\begin{Bmatrix}\tau_1\\ \overset{*2}{\omega}_1\end{Bmatrix}\times \quad (11)$$

$$\times\left[1+\frac{(c_2/c_1)(M_1/M_2)(\tau_2/\tau_1)(1+\overset{*2}{\omega}_1)}{1+\overset{*2}{\omega}_1(\tau_2/\tau_1)^2}\begin{Bmatrix}\tau_2/\tau_1\\ 1/\overset{*2}{\omega}_1\end{Bmatrix}\right],$$

$$\begin{Bmatrix}\eta_s^п(\omega)\\ \mu_п(\omega)\end{Bmatrix} = \frac{2\pi}{15}\left(\frac{\rho N_0 c_1}{M_1}\right)^2 kTd_{11}^3\left[\begin{Bmatrix}B_{11}\\ H_{11}\end{Bmatrix} + \right. \quad (12)$$

$$\left. + 2\left(\frac{c_2M_1}{c_1M_2}\right)\left(\frac{d_{12}}{d_{11}}\right)^3\begin{Bmatrix}B_{12}\\ H_{12}\end{Bmatrix} + \left(\frac{c_2M_1}{c_1M_2}\right)^2\left(\frac{d_{22}}{d_{11}}\right)^3\begin{Bmatrix}B_{22}\\ H_{22}\end{Bmatrix}\right],$$

$$A_{ab} = A_{ab}^{от} + A_{ab}^{пр}; \quad B_{ab} = B_{ab}^{от} + B_{ab}^{пр}, \quad (13)$$

$$\begin{Bmatrix}B_{ab}^{от}\\ A_{ab}^{от}\end{Bmatrix} = \frac{y(\overset{*}{\rho})\tau_1(\tau_{ab}/\tau_1)}{\alpha_{ab}}[1 \pm$$

$$\pm(\sin\alpha_{ab} \mp \cos\alpha_{ab})e^{-\alpha_{ab}}]$$

$$\begin{Bmatrix}B_{ab}^{от}\\ A_{ab}^{от}\end{Bmatrix} = -R_{ab}^2\int_1^\infty dr\int_1^r\begin{Bmatrix}G_1^{ab}(r,r_1,\omega)\\ G_2^{ab}(r,r_1,\omega)\end{Bmatrix}e^{-R_{ab}/r_1}dr_1;$$

б) для коэффициента объемной вязкости и объемного модуля упругости

$$\begin{Bmatrix}\eta_v(\omega)\\ K_r(\omega)\end{Bmatrix} = \frac{2\pi}{3}\left(\frac{\rho N_0 c_1}{M_1}\right)^2 kTd_{11}^3\left[\begin{Bmatrix}H_{11}\\ D_{11}\end{Bmatrix} + \right. \quad (14)$$

$$\left. + 2\left(\frac{c_2M_1}{c_1M_2}\right)\left(\frac{d_{12}}{d_{11}}\right)^3\begin{Bmatrix}H_{12}\\ D_{12}\end{Bmatrix} + \left(\frac{c_2M_1}{c_1M_2}\right)^2\left(\frac{d_{22}}{d_{11}}\right)^3\begin{Bmatrix}H_{22}\\ D_{22}\end{Bmatrix}\right],$$

где

$$D_{ab} = D_{ab}^{от} + D_{ab}^{пр}; \quad H_{ab} = H_{ab}^{от} + H_{ab}^{пр}, \quad (15)$$

$$\begin{Bmatrix}H_{ab}^{от}\\ D_{ab}^{от}\end{Bmatrix} = \frac{y(\overset{*}{\rho})}{3\alpha_{ab}}\begin{Bmatrix}\tau_1\\ \overset{*}{\omega}_1\end{Bmatrix}\left(\frac{\tau_{ab}}{\tau_1}\right)[1 \pm$$

$$\pm(\sin\alpha_{ab} \mp \cos\alpha_{ab})e^{-\alpha_{ab}}] + \frac{2y(\overset{*}{\rho})}{\alpha_{ab}}\begin{Bmatrix}\tau_1\\ \overset{*}{\omega}_1\end{Bmatrix}\left(\frac{\tau_{ab}}{\tau_1}\right)\times \quad (16)$$

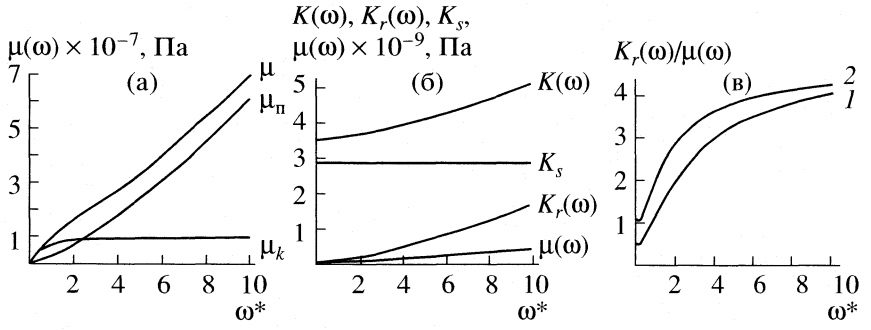


Рис. 1. Зависимости сдвигового и объемного модуля упругости от приведенной частоты при 20°C; c = 0.105 (а, б, в *1*) и 0.226 (в *2*), ρ = 1.0721 × 10³ (а, б, в *1*) и 1.1661 × 10³ (в *2*) [7]. ω* = 0.0000001–10.

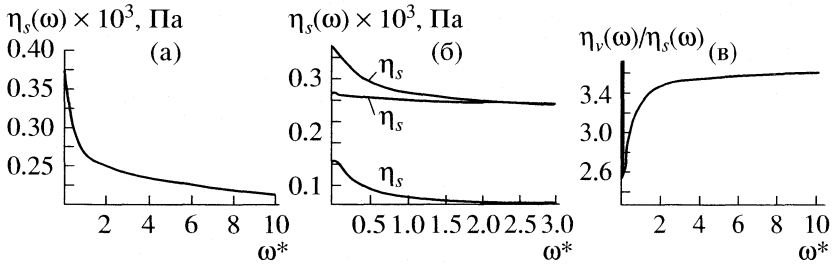


Рис. 2. Зависимости динамических коэффициентов сдвиговой и объемной вязкости от приведенной частоты, t = 20°C, ρ = 0.0721 × 10³ кг/м³, c = 0.105 [7], ω* = 0.0000001–10.

$$\times(1-y_1(\overset{*}{\rho}))\int_0^1[1\pm(\sin\alpha_{ab}r\mp\cos\alpha_{ab}r)e^{-\alpha_{ab}r}]r^3dr,$$

$$\begin{Bmatrix}H_{ab}^{\text{пр}}\\D_{ab}^{\text{пр}}\end{Bmatrix}=-R_{ab}\int_1^\infty dr\int_1^r\begin{Bmatrix}G_1^{ab}(r,r_1,\omega)\\G_2^{ab}(r,r_1,\omega)\end{Bmatrix}\varphi_{ab}^*(r_1)r_1dr_1, \quad (17)$$

$$c=c_a+c_b,\quad c_b=c-c_a \text{ или } c_2=c-c_1,$$

$$y(\overset{*}{\rho})=\frac{2-\overset{*}{\rho}}{2(1-\overset{*}{\rho})^3},\quad y_1(\overset{*}{\rho})=\frac{\overset{*}{\rho}(5-2\overset{*}{\rho})}{4(2-\overset{*}{\rho})(1-\overset{*}{\rho})},$$

$$\overset{*}{\rho}=\frac{\pi\rho d_{ab}^3N_0}{6M},\quad R_{ab}=\frac{fe^2}{\varepsilon kT}\frac{z_az_b}{d_{ab}},$$

$$\varphi_{ab}^*(r_1)=\left(2+\frac{1-3\gamma}{3}\frac{R_{ab}}{r_1}\right)e^{-R_{ab}/r_1};$$

$f = 9\times10^9$ м/Ф; $e = 1.6\times10^{-19}$ Кл, $\varepsilon = 81$,

$k = 8.31\times10^{-23}$ Дж/К, $N_0 = 6.02\times10^{23}$ моль$^{-1}$, T = $= 273 + t$, $\varphi_{ab}^* = \left(2+\frac{1-3\gamma}{3}\frac{R_{ab}}{r_1}\right)$, $\gamma = K_s/K_T = C_p/C_V$ – показатель адиабаты, который определяется из экспериментальных данных, z_a, z_b – валентность ионов сортов a и b.

На основе выражений (10)–(17) в широком диапазоне приведенной частоты, для водного раствора NaCl произведен численный расчет. При этом использовались экспериментальные значения для концентрации c (0.994–22.6%), температуры t (15–90°C) и соответствующие им плотности раствора ρ, приведенные в [7]. Также для определения концентрационной зависимости адиабатического модуля объемной упругости K_s использовались экспериментальные данные [8] (рис. 308, стр. 267) – скорость звука и адиабатическая сжимаемость (β_s) для водного раствора NaCl.

Следует отметить, что при проведении численных расчетов коэффициентов вязкостей и модулей упругости мы смогли учесть только вклады части потенциала отталкивания (т.е. твердых сфер). К сожалению, нам не удалось пока произвести расчет вкладов, обусловленных притяжением между структурными единицами раствора, так как интегралы расходятся. Видимо, это обусловлено тем, что в потенциалах следует учесть влияние электростатического экранирования между ионами.

На рис. 1 приведены результаты частотных зависимостей сдвигового μ(ω) и релаксационного объемного $K_r(\omega) = K(\omega) - K_s$ модулей упругости, при t = 20°C, различных концентрациях и соответствующих плотностях ρ водного раствора NaCl. Наблюдается рост этих динамических модулей

Экспериментальные (I), по данным [7] и теоретические (II) величины коэффициента сдвиговой вязкости

$\rho \times 10^3$, кг/м^3	η_s, мПа с		$\rho \times 10^3$, кг/м^3	η_s, мПа с		$\rho \times 10^3$, кг/м^3	η_s, мПа с	
	I	II		I	II		I	II
	t = 55°C			t = 80°C			t = 90°C	
0.9896	0.510	0.358	0.9733	0.365	0.374	0.9896	0.325	0.380
1.0233	0.564	0.381	1.0071	0.397	0.398	1.0233	0.356	0.405
1.0583	0.629	0.406	1.0422	0.460	0.425	1.0583	0.415	0.432
1.0908	0.704	0.43	1.0746	0.508	0.450	1.0908	0.455	0.458
1.1216	0.790	0.454	1.1053	0.572	0.475	1.1216	0.510	0.483
1.1099	0.887	0.445	1.0937	0.638	0.465	1.1099	0.570	0.473

упругости с увеличением приведенной частоты $\omega^* = \omega\tau_1 = 10^{-7}$–10 (т.е., если $\tau_1 \sim 10^{-12}$ с, тогда $\omega \sim 10^5$–10^{13} Гц). Согласно рис. 1а, вклады кинетической и потенциальной частей динамического модуля сдвиговой упругости различны и отличаются на порядок ($\mu_п(\omega) > \mu_к(\omega)$). Область частотной дисперсии кинетической части сдвигового модуля упругости $\mu_к(\omega)$ узкая (~10^2 Гц), что соответствует вкладам трансляционной релаксации и подтверждается выводами общей релаксационной теории Мандельштама–Леонтовича.

Однако область дисперсии потенциальной части сдвиговой $\mu_п(\omega)$ и объемной $K_r(\omega)$ модулей упругости очень широкая (~10^6–10^{13} Гц), что обусловлено вкладом структурной релаксации.

На рис. 1б приведены графики зависимостей $\mu(\omega)$, $K_r(\omega)$, K_s и $K(\omega) = K_s + K_r(\omega)$ от приведенной частоты $\omega^* \approx 10^{-7}$–10 ($\omega \sim 10^5$–10^{13} Гц) при 20°C и концентрации водного раствора NaCl c = 22.6%. Полученные закономерности и порядок этих модулей соответствуют общим закономерностям упругих свойств растворов электролитов. Зависимость величины отношения $K_r(\omega)/\mu(\omega)$ изотермических релаксационных модулей упругости от приведенной частоты, при температуре 20°C, концентрациях 10.5 и 22.6% и соответствующих плотностях 1.0721×10^3 и 1.1661×10^3 кг/м^3 приведен на рис. 1в. С увеличением частоты и концентрации наблюдается рост $K_r(\omega)$ и $\mu(\omega)$, а также величины отношения $K_r(\omega)/\mu(\omega) \approx 0.5$–3.8, что соответствует вкладам структурной релаксации.

На рис. 2 приведены частотные зависимости динамических коэффициентов сдвиговой и объемной вязкостей для водного раствора NaCl при 20°C, концентрации 10.5% и соответствующей плотности раствора 1.0721×10^3 кг/м^3, согласно экспериментальным данным [7], в широком интервале изменения приведенной частоты $\omega^* = 10^{-7}$–10.

Область частотной дисперсии кинетической части сдвиговой вязкости $\eta_s^к(\omega)$, как и в случае $\mu^к(\omega)$, является узкой (~10^2 Гц), что соответствует вкладам трансляционной релаксации, а для потенциальной части сдвиговой вязкости $\eta_s^п(\omega)$ и объемной вязкости $\eta_v(\omega)$ очень широкой (~10^5–10^{13} Гц), что обусловлено вкладом структурной релаксации. Подтверждением этого также является значение отношения η_v/η_s, которое составляет ~2.5–3.6 (рис. 2в). Следует отметить, что ход всех кривых зависимостей $\eta_s(\omega)$ и $\eta_v(\omega)$, а также их порядок согласуются с общими выводами статистической теории вязких свойств растворов электролитов. Однако ввиду отсутствия реальных экспериментов не было возможности проведения количественного сравнения величины $\eta_s(\omega)$ и $\eta_v(\omega)$ в широком диапазоне частот.

Результаты расчета изочастотного коэффициента сдвиговой вязкости в зависимости от термодинамических параметров состояния: температуры (55, 80, 90°C), плотности и фиксированной концентрации (10.5%) при $\omega^* = \omega\tau \approx 10^{-7}$ ($\tau \approx 10^{-12}$ с, $\omega \approx 10^5$ Гц) приведены в таблице и сравнены с экспериментальными данными [7]. В целом имеет место количественное совпадение экспериментальных и теоретических результатов, но имеется расхождение при t = 55°C. По мере увеличения температуры до 90°C, согласие становится удовлетворительным.

Расчетные зависимости изочастотной сдвиговой вязкости от плотности находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными. По-видимому, все эти незначительные расхождения по температурной зависимости обусловлены тем, что в приведенных расчетах не учтены вклады сил притяжения в потенциальной части коэффициентов вязкостей, которые могут быть целью дальнейших исследований.

Таким образом, полученные данные о частотной дисперсии вязкоупругих свойств растворов электролитов соответствуют общим выводам работ [2–4], а также согласуются с результатами [9, 10] исследования вязкоупругих свойств простых жидкостей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Одинаев С., Додарбеков А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 835.
2. *Лагарьков А.Н., Сергеев В.М.* // Успехи физ. наук. 1978. Т. 125. Вып. 3. С. 409.
3. *Evans D.J.* // J. Mol. Phys. 1979. V. 37. № 3. P. 1745.
4. *Эванс Д., Хенли Г., Гесс З.* // "Физика за рубежом"-86. Сер. А. Исследования. М.: Мир, 1986. С. 7.
5. *Коваленко Н.П., Фишер И.З.* // Успехи физ. наук. 1972. Т. 108. Вып. 2. С. 109.
6. *Юхновский И.Р., Головко М.Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наукова думка, 1980. 372 с.
7. *Максимова Н.И., Пак Ч.С., Правдин Н.Н. и др.* Свойства электролитов. М.: Металлургия, 1987. 128 с.
8. *Бергман Л.* Ультразвук. 2-ое изд. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 726 с.
9. *Адхамов А.А., Одинаев С.* // Украинский физ. журн. 1984. Т. 29. № 10. С. 1517.
10. *Адхамов А.А., Одинаев С.* // Там же. 1985. Т. 30. № 12. С. 1809.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 673–676

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 543.422.27:532.78

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ФУЛЛЕРОПИРРОЛИНОКСИЛА В РАСТВОРЕ ТОЛУОЛА

© 2006 г. Д. А. Чернова, А. Х. Воробьев

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

E-mail: dasha@excite.chem.msu.ru

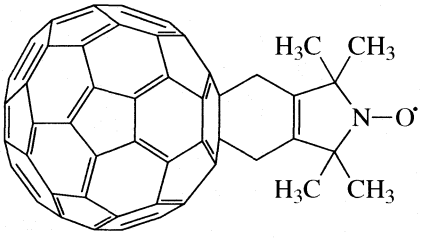
Поступила в редакцию 29.04.2005 г.

Изучена вращательная подвижность стабильного нитроксильного радикала на основе фуллерена (фуллеропирролиноксила) в толуоле. Найдено, что время вращательной корреляции фуллеропирролиноксила в ~8 раз больше времени, полученного для 4-окси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила. Определена энергия активации вращательного движения обоих зондов, сделана оценка гидродинамического радиуса.

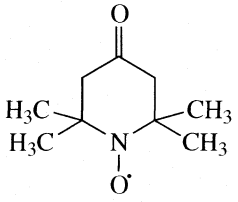
Нитроксильные радикалы часто используют в качестве парамагнитных зондов для изучения вращательной подвижности молекул в различных средах. О вращательной подвижности зонда, помещенного в изучаемую среду, судят по форме спектров ЭПР зонда. В качестве зондов чаще всего используют нитроксильные радикалы, например, производные 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила. До сих пор остается открытым вопрос, насколько вращательная подвижность зонда определяется его собственными геометрией и размерами, а насколько – молекулярной подвижностью среды. С этой точки зрения, было бы интересно изучить вращательную подвижность зонда, который имеет существенно бóльшие размеры и момент инерции, чем другие широко используемые нитроксильные соединения. В качестве таких зондов могут выступать производные фуллерена.

В последнее время было получено несколько нитроксильных радикалов на основе фуллерена [1–7]. Однако достаточного полного анализа вращательной подвижности и сравнения ее с подвижностью "классических" зондов меньших размеров до настоящего момента не проводилось.

В данной работе в качестве парамагнитного зонда на основе фуллерена выбран фуллеропирролиноксил (I). Цель работы – исследование возможности применения фуллеропирролиноксила в качестве парамагнитного зонда и сравнение его вращательной подвижности в жидком растворе с вращательной подвижностью часто используемого парамагнитного зонда – 4-окси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (II) ТЕМПОН:



(I)



(II)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фуллеропирролиноксил (I) получен реакцией Дильса–Альдера из пироллидиндиена и предоставлен в наше распоряжение группой под руководством К. Хидега [7]. Образцы радикалов I и II в толуоле представляют собой растворы соответствующего радикала с концентрацией ~10^{-4} М, помещенные в кварцевые ампулы диаметром ~3 мм. Образцы подвергали четырем–шести циклам замораживание – откачивание – размораживание для удаления кислорода, после чего ампулы запаивали. Спектры оптического поглощения вакуумированных образцов регистрировали на спектрофотометре "Specord M-40" в кварцевой кювете. Спектры ЭПР регистрировали в 3 см-диапазоне на спектрометре "Varian E-3". Для поддержания заданной температуры в интервале 77–293 K использовали температурную приставку к ЭПР-спектрометру, точность термостатирования составляла ±2 K.

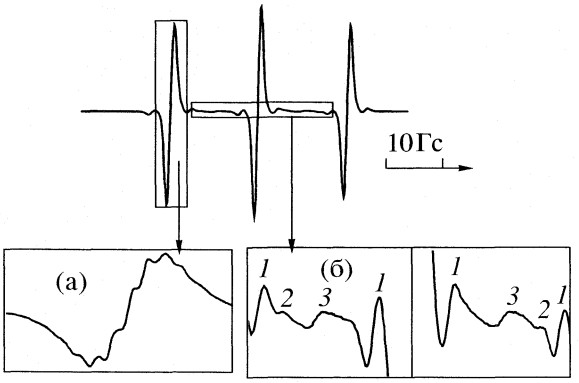


Рис. 1. СТС спектра ЭПР радикала I в толуоле при комнатной температуре: а – расщепление на метильных протонах, б – компоненты спектра, относящиеся к взаимодействию электрона с ядрами ^{13}C (*1*), ^{15}N (*2*) и бирадикалу (*3*).

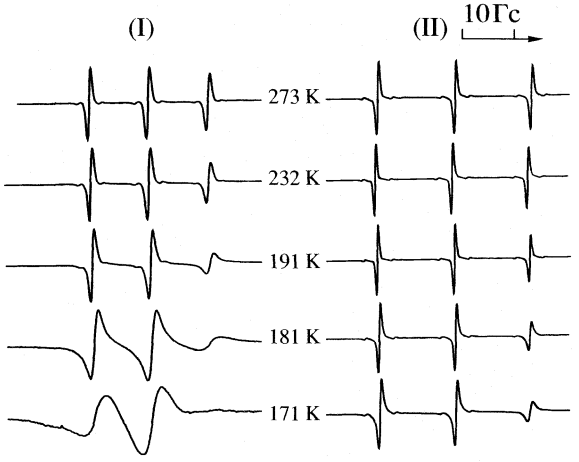


Рис. 2. Спектры ЭПР радикалов I и II в толуоле при разных температурах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общие свойства нитроксильного зонда фуллеропирролиноксила

Фуллеропирролиноксил – кристаллическое вещество черно-фиолетового цвета, слаборастворимое в толуоле. Раствор I в толуоле имеет сиреневато-коричневую окраску. Дегазированные растворы I устойчивы в течение года.

В спектре оптического поглощения раствора I в толуоле обнаружены две хорошо выраженные полосы поглощения: 323 и 436 нм с коэффициентами поглощения $(7.2 \pm 0.4) \times 10^4$ и $(1.1 \pm 0.1) \times$ $\times 10^4$ л/(моль см) соответственно. Согласно данным [8], полосу поглощения в области 323 нм можно отнести к фуллереновой части молекулы I. Известно, что положение этой полосы сильно зависит от используемого растворителя [8]. Полоса поглощения 436 нм может быть отнесена как к нитроксильной части исследуемой молекулы, так и к фуллереновому ядру. Практически у всех нитроксильных радикалов зарегистрировано поглощение в области 400–420 нм. У пятичленных нитроксильных радикалов коэффициент поглощения в этой области ~10 л/(моль см) [9]. Фуллерены и некоторые нитроксильные производные фуллеренов также поглощают свет в области 400–450 нм, причем коэффициент поглощения нитроксильных радикалов на основе фуллеренов составляет ~10^4 л/(моль см) [10].

Спектр ЭПР радикала I в толуоле при комнатной температуре представлен на рис. 1. Помимо триплета, характерного для всех нитроксильных радикалов с константой сверхтонкого взаимодействия $a_N = 15.1 \pm 0.1$ Гс, в сверхтонкой структуре (СТС) спектра можно выделить компоненты, обусловленные взаимодействием с ядрами ^{13}C ($a_C = 6.1 \pm 0.1$ Гс) и ^{15}N ($a_N = 20.2 \pm 0.1$ Гс). Значения константы сверхтонкого взаимодействия со спином ядра ^{14}N для радикалов на основе фуллерена, известные из литературы, лежат в диапазоне от 14.4 до 15.5 Гс. Значения a_C и a_N для фуллереновых зондов в литературе отсутствуют, для II величины $a_C = 5.7$ Гс [11] и $a_N = 20.7$ Гс [12].

Линии, отмеченные на рис. 1б цифрой *3*, находятся на равном расстоянии между компонентами триплета сверхтонкой структуры. Известно, что такое расположение характерно для азотокисных бирадикалов [13]. На этом основании указанные компоненты были отнесены нами к примесному бирадикалу, который, по-видимому, в незначительных количествах образуется в результате синтеза. По отношению интенсивности этих компонент к центральной определено, что примесь бирадикала составляет не более 1%. Из рис. 1 видно, что примесь бирадикала в нашем случае практически не влияет на спектр ЭПР. Низкополевая компонента спектра радикала I, представленная на рис. 1а, демонстрирует плохо разрешенную СТС на протонах метильных групп. Величина g-фактора ($\langle g \rangle = 2.0060 \pm 0.0006$) вычислена из спектра ЭПР радикалов I при комнатной температуре с использованием двух стандартов с известными значениями g-факторов. Для нитроксильных зондов на основе фуллерена среднее значение g-фактора меняется от 2.0061 до 2.0077 [1–5].

Вращательная подвижность радикалов I и II

Температурная зависимость формы спектров ЭПР радикалов I и II в толуоле зарегистрирована в диапазоне температур от 171 до 293 K. Некоторые из зарегистрированных спектров приведены на рис. 2. Видно, что при одной и той же температуре спектры I характеризуются большей полушириной линии, чем спектры II. Это свидетельствует о том, что вращательная подвижность I при одних и тех же температурах ниже, чем враща-

тельная подвижность II. Известно, что времена вращательной корреляции зонда в исследуемой области температур могут быть найдены непосредственно из спектров ЭПР с использованием следующего соотношения [14]:

$$\tau_c = 6.65 \times 10^{-10} \Delta H_{+1} (I_{+1}/I_{-1} - 1)^{1/2}, \qquad (1)$$

где ΔH_{+1} и I_{+1} – полуширина (Гс) и интенсивность компоненты в слабом поле; I_{-1} – интенсивность компоненты в сильном поле.

Времена вращательной корреляции фуллеропирролиноксила и ТЕМПОН в толуоле, полученные с использованием соотношения (1) приведены в таблице. Видно, что времена вращательной корреляции молекулы фуллеропирролиноксила в 7–9 раз больше аналогичных величин для ТЕМПОН.

Как упоминалось ранее, данных по временам вращательной корреляции радикалов на основе фуллерена практически нет. В работе [6] из экспериментальных спектров ЭПР при комнатной температуре рассчитано время корреляции для производного фуллерена и 2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксил-4-(азидофенила). Полученная величина – 5.5×10^{-10} с почти на порядок превышает величину, полученную нами для фуллеропирролиноксила – 4.3×10^{-11} с при той же температуре. Скорее всего, такое различие величин времен вращательной корреляции объясняется тем, что в работе [6] был использован значительно более вязкий растворитель.

Для фуллерена C_{60} в толуоле методом ЯМР-релаксации также определены времена вращательной корреляции [15]. Времена вращательной корреляции фуллеропирролиноксила, полученные в настоящей работе больше времен вращательной корреляции фуллерена, указанных в [15], приблизительно на два порядка. По-видимому, это объясняется различным механизмом трения. В случае фуллерена в толуоле имеет место диэлектрическое трение, а в случае фуллеропирролиноксила, симметрия которого сильно понижена наличием нитроксильного фрагмента, можно говорить о трении гидродинамическом.

О различном механизме вращательных движений также свидетельствуют экспериментальные данные [15]. Согласно [15], зависимость времен вращательной корреляции фуллерена от температуры не подчиняется закону Аррениуса. Для значений τ_c радикалов I и II, полученных в настоящей работе, уравнение Аррениуса выполняется. Таким образом, возможно определение энергий активации вращательного движения зонда в толуоле: 14.2 ± 0.8 и 13.1 ± 0.5 кДж/моль для I и II соответственно. Близость значений энергии активации вращательного движения зондов I и II соответствует тому, что она в первую очередь определяется вязкостью растворителя, т.е. толуола.

Времена вращательной корреляции ($\tau_c \times 10^{10}$, с) радикалов I и II при различных температурах

T, K	I	II
293	0.4	0.05
232	2	0.3
211	4	0.5
201	6	0.6
191	8	1.0
181	12	1.6
171	26	3.2

На рис. 3 данные нашего эксперимента представлены в координатах $\lg\tau_c - \lg(\eta/T)$. Такое построение позволяет определить, насколько теория Стокса–Эйнштейна подходит для описания зависимости полученных времен вращательной корреляции от температуры. Модель Стокса–Эйнштейна позволяет выразить зависимость времени вращательной корреляции от отношения вязкости растворителя к температуре следующим образом:

$$\tau_c = \frac{4\pi r^3}{3k}\frac{\eta}{T}, \qquad (2)$$

где r – гидродинамический радиус молекулы, η – вязкость растворителя, k – константа Больцмана, T – температура. Логарифмирование выражения (2) приводит к линейной зависимости:

$$\lg\tau_c = \text{const} + \lg(\eta/T). \qquad (3)$$

Для температур, при которых проводились исследования, вязкость рассчитывали с использованием данных [16]. К сожалению, интервал экспериментально установленных в [16] значений вяз-

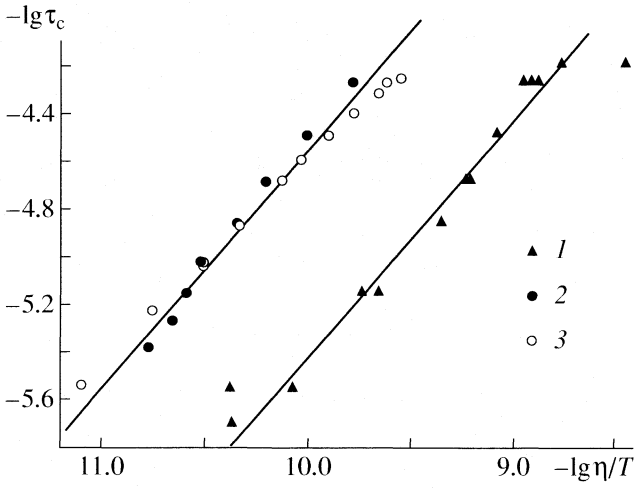


Рис. 3. Зависимости времен вращательной корреляции радикалов I (*1*) и II (*2*, *3*) от отношения вязкости растворителя к температуре; *3* – данные [17].

кости, составляет 210–370 K и не охватывает всего диапазона температур, использованных в настоящей работе. Поэтому в области 171–210 K значения вязкостей были получены экстраполяцией температурной зависимости вязкости, установленной в [16].

Из рис. 3 видно, что для обоих исследуемых радикалов экспериментальные точки ложатся на прямую, как это следует из соотношения (3). Угловой коэффициент линейной зависимости, включающей все имеющееся экспериментальные точки, в случае I составляет 1.01 ± 0.04, а в случае II – 0.96 ± 0.05. В работе [17] производилось измерение времен вращательной корреляции дейтерированного радикала II методом ЭПР с переносом насыщения. Полученные данные также согласуются с нашими (рис. 3).

В рамках модели Стокса–Эйнштейна возможно определение гидродинамического радиуса зонда из экспериментальных значений времен вращательной корреляции. Для радикала II этот радиус составил 2.2 Å, для I – 4.4 Å.

Авторы выражают благодарности К. Хидегу и Т. Калаи из Института органической и медицинской химии (Венгрия) за предоставленные вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Takayuki Ishida, Koji Shinozuka, Tasayuki Kubota et al.* // Tetrahedron. 1996. V. 52. № 14. P. 5103.
2. *Arena F., Bullo F. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 19. P. 789.
3. *Conti F., Corvaja C., Maggini M. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 3518.
4. *Yuliang Li, Zhong Mao, Jingukui Yang et al.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 265. P. 361.
5. *Zhiqiang Shi, Yuliang Li, Juhua Xu et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2000. V. 61. P. 1095.
6. *Иванова В.Н., Надолинный В.А., Григорьев И.А., Rejerse E.* // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. Вып. 36. С. 534.
7. *Kalai T., Balog M., Joko J., Hideg K.* // Synth. 1999. V. 6. P. 973.
8. *Gallagher S.H., Armstrong R.S., Lay P.A., Reed Ch.A.* // J. Phys. Chem. 1995. № 99. P. 5817.
9. Атлас спектров ароматических и гетероциклических соединений / Под ред. В.А. Каптюшина. Вып. 24. 138 с. Новосибирск, 1982.
10. *Zhiqiang Shi, Yuiliang Li, Shu Wang et al.* // Solid State Comm. 2001. V. 120. P. 269.
11. *Бучаченко А.Л., Вассерман А.М.* Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973. 408 с.
12. *Volker T., Wiesner U., Brombacher L., Spiess H.W.* // Macromol. Chem. Phys. 1996. № 197. P. 1121.
13. *Кокорин А.И., Пармон В.Н., Шубин А.А.* Атлас анизотропных спектров ЭПР азотокислых бирадикалов. М.: Наука, 1984. 104 с.
14. *Кузнецов А.Н.* Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976. 210 с.
15. *Shang X., Issa M.H., Robriguez A.A.* // J. Phys. Chem. A. 1998. № 102. P. 7731.
16. *Assael M.J., Dalaouti N.K., Dymond J.H.* // Intern. J. Thermophys. 2000. V. 21. № 2. P. 291.
17. *Hwang J.S., Manson R.P., Hwang L.-P., Freed J.H.* // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 5.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 677–681

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.134:54.145:541.8

ТЕРМОДИФФУЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХЛОРИДОВ ВОДОРОДА И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 298.15 K

© 2006 г. В. Н. Соколов, В. А. Кобенин, Н. А. Литова

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: hcc@isuct.r

Поступила в редакцию 24.05.2005 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований термоэлектрохимических систем, состоящих из хлорсеребряных и хингидронных электродов в водно-метанольных растворах хлоридов водорода, лития, калия и цезия. С использованием полученных и литературных данных рассчитаны стандартные энтропии переноса электролитов, коэффициенты термодиффузии Соре и энтропии движущихся ионов при 298.15 K. Проведено обсуждение влияния природы электролита и состава смешанного растворителя на характеристики термодиффузионного переноса в исследованных системах.

Определение термодиффузионных характеристик растворов электролитов представляется актуальным как для совершенствования теории растворов, так и для решения ряда практических задач, связанных с технологией термодиффузионного разделения многокомпонентных смесей. В настоящей работе приведены результаты экспериментального определения коэффициентов термодиффузии Соре, энтропий переноса электролитов и энтропий движущихся ионов в водно-метанольных растворах HCl, LiCl, KCl и CsCl при 298.15 K, полученные по результатам измерений начальных ($\varepsilon_{нач}$) и стационарных ($\varepsilon_{стац}$) температурных коэффициентов напряжения (ТКН) симметричных термоэлектрохимических систем (ТЭХС)

$$\underset{\leftarrow T+\Delta T/2 \rightarrow}{\mathrm{Cu|Pt|Ag|AgCl|XCl}(m),\ \mathrm{H_2O{-}CH_3OH}(x)}\underset{\leftarrow T \rightarrow}{|\mathrm{AgCl|Ag|Pt|Cu}} \qquad \text{(I)}$$

$$\underset{\leftarrow T+\Delta T/2 \rightarrow}{\mathrm{Cu|Pt|Q,\ H_2Q,\ HCl}(m),\ \mathrm{H_2O{-}CH_3OH}(x)}\underset{\leftarrow T \rightarrow}{|\mathrm{H_2Q,\ Q|Pt|Cu}} \qquad \text{(II)}$$

(X – H, Li, K, Cs; Q – *n*-бензохинон $C_6H_4O_2$; H_2Q – гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$. Измерения проведены при концентрациях электролитов $m \sim 0.001$–0.05 моль/кг и состава растворителя x = 0–1 мол. долей CH_3OH. Градиент температуры ΔT составлял $6.00 \pm 1 \times 10^{-2}$ K, средняя температура $T + \Delta T/2 = 298 \pm 0.02$ K. Концентрация хингидрона при измерениях в ТЭХС (II) составляла 3.0 г/л. Значения измеряемых напряжений регистрировали потенциометром Р-363-1 с погрешностью не более $\pm 2 \times 10^{-5}$ В. Подробное описание методик измерений, очистки растворителей, и обработки первичных экспериментальных данных приведено в [1, 2].

В растворе электролита при наличии градиента температуры и отсутствии внешних воздействий возникают потоки массы и энтропии, обусловленные протеканием процессов диффузии, термодиффузии и теплопроводности. Количественной характеристикой термодиффузии является коэффициент Соре $\sigma_\pm$. Для стационарного состояния, при котором процессы концентрационной диффузии и термодиффузии взаимно уравновешиваются, можно записать [3]:

$$(1/m)\mathrm{grad}m = -\sigma_\pm \mathrm{grad}T, \qquad (1)$$

где m – моляльная концентрация электролита.

Согласно основным положениям термодинамики необратимых процессов [3] величина $\sigma_\pm$ связана с энтропией переноса бинарного электролита $S^*_\pm$ и его среднеионным коэффициентом активности $\gamma_\pm$ соотношением:

$$S^*_\pm = -2RT[1 + (\partial \ln \gamma_\pm / \partial \ln m)_{T,p}]\sigma_\pm. \qquad (2)$$

При бесконечном разбавлении $\partial \ln \gamma_{\pm}/\partial \ln m \longrightarrow 0$ и выражение (2) имеет вид:

$$\sigma^0_{\pm} = -S^{*0}_{\pm}/2RT. \quad (3)$$

Коэффициенты Соре и величины $S^*_{\pm}$ можно рассчитать по данным термоэлектрохимических измерений. Стандартные значения ТКН систем (I), (II) в характеристической системе Гитторфа могут быть выражены уравнениями

$$\Phi^0_{\text{нач(I)}} = S^0_{Ag} - S^0_{AgCl} - \bar{S}^0_{e(Cu)} + \bar{S}^0_{Cl^-} - t^0_{X^+}S^{*0}_{XCl}, \quad (4)$$

$$\Phi^0_{\text{стац(I)}} = S^0_{Ag} - S^0_{AgCl} - \bar{S}^0_{e(Cu)} + \bar{S}^0_{Cl^-}, \quad (5)$$

$$\Phi^0_{\text{нач(II)}} = -0.5(\bar{S}^0_{Q} - \bar{S}^0_{H_2Q}) - \bar{S}^0_{e(Cu)} - \bar{S}^0_{H^+} + t^0_{Cl^+}S^{*0}_{HCl}, \quad (6)$$

$$\Phi^0_{\text{стац(II)}} = -0.5(\bar{S}^0_{Q} - \bar{S}^0_{H_2Q}) - \bar{S}^0_{e(Cu)} - \bar{S}^0_{H^+}. \quad (7)$$

В уравнениях (4)–(7) величины S^0_{Ag}, S^0_{AgCl} – молярные энтропии кристаллических серебра и хлорида серебра; $t^0_{X^+}$, $t^0_{Cl^-}$ – предельные числа переноса катиона и хлорид-иона; $\bar{S}^0_{e(Cu)}$) – энтропия движущегося электрона в концевой фазе ТЭХС (медном проводнике); $\bar{S}^0_{Cl^-}$, $\bar{S}^0_{H^+}$ – энтропии движущихся ионов в растворе, равные сумме парциальной молярной энтропии иона $\bar{S}^0_i$ и энтропии переноса S^{0*}_i; $\bar{S}^0_Q$, $\bar{S}^0_{H_2Q}$ – энтропии движущихся *n*-бензохинона и гидрохинона; $\bar{S}^0_Q$, $\bar{S}^0_{H_2Q}$ – их парциальные молярные энтропии; $\Phi^0 = F\varepsilon^0$ (F – число Фарадея) – стандартные функции ТКН. Отсюда стандартные значения энтропий переноса электролитов определяются по уравнениям:

$$S^{*0}_{MCl} = (\Phi^0_{\text{стац(I)}} - \Phi^0_{\text{нач(I)}})/t^0_{H^+} \quad (8)$$

$$S^{*0}_{HCl} = -[(\Phi^0_{\text{стац(II)}} - \Phi^0_{\text{нач(II)}}) + 0.5(S^{*0}_{Q} - S^{*0}_{H_2Q})]/t^0_{Cl^-}. \quad (9)$$

Кроме того, по уравнениям (5), (7) можно определить величину $\bar{S}^0_i$ индивидуального иона в растворе, не прибегая к внетермодинамическим допущениям.

Стандартизацию экспериментальных данных проводили на основе известных выражений для парциальной молярной энтропии иона в растворе:

$$\bar{S}_i = \bar{S}^0_i - R\ln m_i + \bar{S}'_i, \quad (10)$$

$$S^*_i = S^{*0}_i + S^{*'}_i, \quad (11)$$

где m_i – моляльная концентрация потенциалопределяющего иона, R – универсальная газовая постоянная, $\bar{S}'_i$ и $S^{*'}_i$ – вклады, учитывающие неидеальность раствора. Определение величин Φ^0 проводили путем экстраполяции концентрационных зависимостей функций $\Phi = F\varepsilon + R\ln m_{Cl^-}$ для ТЭХС (I) или $\Phi = F\varepsilon - R\ln m_{H^+}$ для ТЭХС (II) на нулевую ионную силу по уравнению

$$\Phi = \Phi^0 + am_i^{1/2} + bm_i, \quad (12)$$

где a и b – эмпирические коэффициенты. Вклады $\bar{S}'_i$ и $S^{*'}_i$ в выражениях (10), (11) обращаются в 0 при $m_i \longrightarrow 0$. Значения $t^0_{Cl^-}$ и $t^0_{H^+}$ в водных растворах метанола определены нами в [4], величины $t^0_{Li^+}$ рассчитаны по данным работ [5, 6], $t^0_{K^+}$ и $t^0_{Cs^+}$ – по данным [4, 7, 8]. Величины разности $\bar{S}^0_Q - \bar{S}^0_{H_2Q}$ получены из данных собственных измерений ЭДС концентрационных изотермических цепей без переноса на основе стеклянного электрода с водородной функцией и хингидронного электрода при 293.15–308.15 K. Разность энтропий $\bar{S}^0_Q - \bar{S}^0_{H_2Q}$ принимали равной $\bar{S}^0_Q - \bar{S}^0_{H_2Q}$, так как в работе [9] показано, что различия между указанными выражениями не превышают погрешности их определения. Величины, S^0_{Ag}, S^0_{AgCl} и $\bar{S}^0_{e(Cu)}$ взяты из литературы [10, 11]. Значения Φ^0, $\bar{S}^0_Q - \bar{S}^0_{H_2Q}$ (Дж/(моль K) и t^0_i приведены в табл. 1. Как следует из уравнений (5), (7) и подтверждается экспериментальными данными, значения $\Phi^0_{стац}$ определяются только концентрацией потенциалопределяющего иона. Поэтому для расчета S^{*0}_{XCl} и σ^0_{XCl} использовали усредненные по изученным электролитам величины $\Phi^0_{\text{стац(I)ср}}$. Определенные по данным табл. 1 значения стандартных термодиффузионных характеристик представлены в табл. 2. Величины энтропии переноса хлорида водорода получены усреднением результатов расчета S^{*0}_{HCl} по уравнениям (8), (9). Энтропию движущегося хлорид-иона рассчитывали по значениям $\Phi^0_{\text{стац(I)ср}}$. Величины $\bar{S}^0_i$ для ионов щелочных металлов рассчитывали по имеющимся в литературе [13] значениям стандартных энтропий переноса хлоридов лития, калия и цезия из воды в водно-метанольные смеси и полученным в данной работе энтропиям переноса соответствующих электролитов по уравнению

$$\bar{S}^0_i = \Delta_{tr}S^0_{XCl(H_2O \to S)} + S^0_{XCl(H_2O)} + S^{*0}_{XCl} - \bar{S}^0_{Cl^-}, \quad (13)$$

Таблица 1. Исходные данные для определения термодиффузионных характеристик водно-метанольных растворов электролитов при 298.15 K

x, мол. доли	$\Phi^0_{нач(I)}$	$\Phi^0_{стац(I)}$	$\Phi^0_{нач(II)}$	$\Phi^0_{стац(II)}$	$\bar{S}^0_Q - \bar{S}^0_{H_2Q}$	${}^0t_{H^+}$	$\Phi^0_{нач(I)}$	$\Phi^0_{стац(I)}$	${}^0t_{H^+}$	$\Phi^0_{нач(I)}$	$\Phi^0_{стац(I)}$	${}^0t_{H^+}$	$\Phi^0_{нач(I)}$	$\Phi^0_{стац(I)}$	$\Phi^0_{стац(I)ср}$	${}^0t_{H^+}$
	HCl						LiCl			KCl			CsCl			
0.00	−10.9	25.3	−19.7	−26.9	11.6	0.821	26.3	25.8	0.336	20.6	25.1	0.490	19.3	24.7	25.2 ± 0.4	0.499
0.10	−4.6	21.3	−12.9	−19.0	2.6	0.821	22.9	22.8	0.352	21.0	22.9	0.508	16.4	21.6	22.2 ± 0.8	0.499
0.30	−16.2	6.8	−28.6	−33.2	25.8	0.780	8.3	7.6	0.357	5.5	7.0	0.508	1.4	7.1	7.1 ± 0.3	0.506
0.50	−30.2	−6.9	−30.1	−37.0	32.0	0.718	−5.4	−6.2	0.352	−6.9	−6.6	0.507	−15.5	−5.9	−6.4 ± 0.4	0.527
0.70	−36.2	−19.5	−19.8	−31.9	33.1	0.633	−14.7	−19.2	0.354	−20.9	−20.3	0.505	−25.9	−20.8	−20.2 ± 0.7	0.464
0.90	−31.9	−19.9	−15.9	−11.4	20.4	0.674	−14.3	−21.3	0.398	−22.9	−22.0	0.501	−29.5	−23.9	−21.8 ± 1.7	0.486
1.00	−36.0	−15.6	55.8	48.8	14.2	0.736	−6.4	−14.8	0.429	−17.6	−15.2	0.500	−23.4	−14.1	−14.8 ± 0.6	0.539

Таблица 2. Стандартные термодиффузионные характеристики водно-метанольных растворов электролитов при 298. 15 K

x, мол. доли	S^{*0}_{XCl}	$-\sigma^0_{XCl} \times 10^3$, K^{-1}	$\bar{S}^0_{X^+}$	S^{*0}_{XCl}	$-\sigma^0_{XCl} \times 10^3$, K^{-1}	$\bar{S}^0_{Cl^-}$	$\bar{S}^0_{X^+}$
	HCl			KCl			
0.00	42.6 ± 1.6 (45.1 ± 1.1)	8.6 ± 0.3	21.1 ± 2.3 (21.9 ± 2.3)	9.4 ± 0.7 (10.3 ± 1.7)	1.8 ± 0.1		88.5 ± 4.8 (88.3 ± 3.3)
0.10	33.4 ± 2.3	6.7 ± 0.5	17.9 ± 2.4	2.4 ± 0.2	0.5 ± 0.1		82.7 ± 3.9
0.30	25.4 ± 2.8	5.1 ± 0.6	46.3 ± 3.9	3.1 ± 0.6	0.6 ± 0.2		84.9 ± 5.7
0.50	28.9 ± 1.9	5.8 ± 0.4	48.2 ± 4.3	1.0 ± 0.5	0.2 ± 0.1		63.7 ± 4.1
0.70	29.2 ± 2.6	5.9 ± 0.8	48.6 ± 3.4	0.5 ± 0.4	0.1 ± 0.1		41.4 ± 2.8
0.90	14.4 ± 1.9	2.9 ± 0.4	1.4 ± 0.9	2.2 ± 0.3	0.4 ± 0.1		2.1 ± 1.3
1.00	27.4 ± 2.2	5.5 ± 0.8	−55.7 ± 5.2	6.2 ± 0.9	1.2 ± 0.2		−15.0 ± 4.3
	LiCl			CsCl			
0.00	−3.3 ± 0.8 (−0.9 ± 1.6)	−0.7 ± 0.3	−14.0 ± 3.9 (−9.2 ± 3.7)	11.8 ± 1.1 (12.6 ± 1.0)	2.4 ± 0.3	78.7 ± 1.3 (79.6 ± 0.8)	122.7 ± 6.1 (122.1 ± 3.7)
0.10	−0.3 ± 0.2	−0.1 ± 0.1	−4.7 ± 2.1	11.6 ± 1.4	2.3 ± 0.3	75.7 ± 2.7	123.6 ± 5.3
0.30	−2.0 ± 0.3	−0.4 ± 0.1	−5.9 ± 3.3	11.2 ± 0.8	2.3 ± 0.2	60.6 ± 2.6	123.5 ± 3.9
0.50	−2.3 ± 0.6	−0.5 ± 0.2	−17.3 ± 5.4	17.3 ± 1.9	3.5 ± 0.4	47.1 ± 1.9	115.6 ± 7.3
0.70	−12.7 ± 0.9	−2.6 ± 0.4	−43.6 ± 4.3	12.3 ± 1.0	2.5 ± 0.2	33.3 ± 1.3	124.4 ± 8.0
0.90	−17.6 ± 1.1	−3.6 ± 0.2	−72.5 ± 4.9	16.5 ± 0.9	3.3 ± 0.2	31.7 ± 2.5	69.2 ± 3.4
1.00	−19.5 ± 2.0	−3.9 ± 0.5	−94.4 ± 6.6	16.0 ± 1.3	3.2 ± 0.4	38.9 ± 1.6	52.6 ± 5.3

Примечание. В скобках приведены данные работы [12].

в котором $\Delta_{tr}S^0_{XCl(H_2O\to S)}$ – стандартное значение энтропии переноса электролита из воды в растворитель данного состава; $S^0_{XCl(H_2O)}$ – энтропия электролита в водном растворе.

Исследованные хлориды, кроме хлорида лития, имеют положительные значения энтропии переноса и, соответственно, отрицательные значения коэффициентов Соре. Для LiCl наблюдается противоположная картина. Это свидетельствует о том, что LiCl концентрируется в "горячей" зоне ТЭХС, в то время как концентрация других хлоридов повышается в "холодной" зоне. Обнаруженные закономерности могут быть использованы в процессах термодиффузионного обогащения многокомпонентных смесей хлоридов щелочных металлов солями лития. Аномально высокие значения S^{*0}_{HCl} и σ^0_{HCl} при всех составах системы H_2O–CH_3OH обусловлены эстафетным механизмом переноса иона водорода в неизотермических условиях, в то время как другие ионы перемещаются в растворе по механизму обычной гидродинамической миграции. В системах с преобладающим содержанием воды перенос протона происходит по схеме

$$H_3O^+ + nH_2O \longleftrightarrow (n-1)H_2O + H_3O^+. \qquad (14)$$

При увеличении концентрации CH_3OH становится возможным перенос протона через молекулы спирта

$$H_3O^+ + nCH_3OH \longleftrightarrow (n-1)H_2O + CH_3OH_2^+. \qquad (15)$$

Однако константа равновесия данного процесса $K = 0.23$ [14], поэтому большая часть ионов водорода мигрирует по механизму (14). Минимальные значения S^{*0}_{HCl} и σ^0_{HCl} при $x \approx 0.9$ мол. доли CH_3OH свидетельствуют о том, что при данном составе растворителя эстафетный перенос протона затруднен вследствие значительных разрушений структуры воды молекулами метанола. В безводном CH_3OH наблюдается заметное увеличение абсолютных значений указанных величин, обусловленное переносом иона метилоксония через молекулы метанола

$$CH_3OH_2^+ + nCH_3OH \longleftrightarrow (n-1)CH_3OH + CH_3OH_2^+. \qquad (16)$$

Однако, судя по величинам S^{*0}_{HCl} и σ^0_{HCl} при $x = 1.00$ мол. доли, эффективность миграции иона водорода по данному механизму заметно ниже, чем по схеме (14).

Значения энтропий переноса и коэффициентов Соре увеличиваются в ряду LiCl–KCl–CsCl. Большинство теорий термодиффузионного переноса ионов в растворах трактует величину S_i^{*0} как энтропию релаксации сольватной оболочки иона при его миграции под действием температурного градиента. Согласно модели Де-Бетюна [15] энтропийные характеристики термодиффузионного переноса большинства ионов, кроме H^+ и OH^-, определяются выражениями

$$\bar{S}_i^{*0} = n_B(\bar{S}_0 - \bar{S}_B), \qquad (17)$$

$$\bar{\bar{S}}_i^0 = S^0_{i(g)} + \Delta_{sol}S_i^0 + n_A(\bar{S}_A - \bar{S}_0), \qquad (18)$$

где n_B, S_B – число молекул и парциальная молярная энтропия растворителя в зоне дальней сольватации иона (зона B); $\bar{S}_0$ – энтропия растворителя в отсутствие иона; n_A, $\bar{S}_A$ – аналогичные величины для зоны ближней сольватации (зоны A); $S^0_{i(g)}$ – энтропия газообразного иона; $\Delta_{sol}S_i^0$ – стандартная энтропия сольватации иона. Таким образом, величины S^{*0} и σ^0 связаны с энтропией дальней сольватации, а $\bar{\bar{S}}^0$ – с энтропией ближней сольватации. Известно, что интегральная теплота растворения LiCl в смесях H_2O–CH_3OH отрицательна, а других хлоридов щелочных металлов – положительна [16]. Воздействие сильно сольватированного иона Li^+, имеющего наибольший радиус в растворе, на молекулы растворителя в зоне B приводит к их разупорядочению ($\bar{S}_0 < \bar{S}_B$). Напротив, в поле ионов K^+ и Cs^+, упорядочивающих структуру растворителя в области дальней сольватации, $\bar{S}_0 > \bar{S}_B$.

Значения $\bar{\bar{S}}_i^0$ катионов щелочных металлов возрастают с увеличением их кристаллографических радиусов, т.е. с ослаблением ближней сольватации. Вследствие аномально высокой сольватации иона лития величина $\bar{\bar{S}}^0_{Li^+}$ имеет отрицательные значения при всех составах системы H_2O–CH_3OH. Для хлорид-иона, образующего водородные связи с молекулами растворителя, наблюдается уменьшение $\bar{\bar{S}}^0_{Cl^-}$ при увеличении концентрации спирта. Минимальное значение $\bar{\bar{S}}^0_{Cl^-}$ при $x \approx 0.8$–0.9 дол. долей CH_3OH, по-видимому, свидетельствует о максимальном разрушении структуры воды в данной области состава бинарной системы. Поскольку энтропии переноса большинства однозарядных ионов (кроме H^+ и OH^-) обычно на порядок меньше их парциальных молярных энтропий, основной вклад в величину $\bar{\bar{S}}_i^0$ катионов щелочных металлов вносит величина $\bar{\bar{S}}^0_{Cl^-}$. Для иона водорода, движущегося в растворе по эстафетному

механизму величина $\bar{\bar{S}}^{0}_{H^+}$ в большей степени определяется значением энтропии переноса протона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кобенин В.А., Соколов В.Н., Усачева И.В.* // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 9. С. 1070.
2. *Кобенин В.А., Усачева И.В., Соколов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 393.
3. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. С. 401, 422.
4. *Соколов В.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 2. С. 100.
5. *Соколов В.Н., Кобенин И.А., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 12. С. 3039.
6. *Singh D., Mishra A.* // Indian J. Chem. 1966. V. 4. P. 308.
7. *Shedlovsky T., Kay R.L.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 151.
8. *Werblan L., Suzdorf A.* // Rocz. Chem. 1976. T. 50. № 6. S. 1117.
9. *Lin J.* // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. № 12. P. 1708.
10. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. АН СССР, 1972. Т. 1. Вып. 6. 360 с.
11. *Темкин М.И., Хорошин А.В.* // Журн. физ. химии. 1952. Т. 26. № 4. С. 500.
12. *Рахмилевич Я.Д., Дибров И.А., Львов С.Н.* // Там же. 1987. Т. 61. № 9. С. 2397.
13. *Hefler G., Marcus Y., Waghorne W.E.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 8. P. 2773.
14. Современные аспекты электрохимии / Под ред. Д. Бокриса и Б. Конуэя. М.: Мир, 1967. С. 96.
15. *De Bethune A.J.* // J. Electrochem. Soc. 1960. V. 107. № 10. P. 829.
16. *Мищенко К.П., Полторацкий К.П.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. 2-е изд., пер. и доп. Л.: Химия, 1976. С. 254.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 682–688

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 530.145:541.27

ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ЦИКЛОФОСФАЗЕНАХ $P_nN_nX_{2n}$ (X = H, F, Cl; n = 2, 3, 4)

© 2006 г. М. Ф. Бобров, Г. В. Попова, В. Г. Цирельсон

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

E-mail: mikel@muctr.edu.ru

Поступила в редакцию 21.04.2005 г.

Ограниченным методом Хартри–Фока установлено влияние размера цикла и заместителей при атоме фосфора на геометрические параметры ряда неорганических темплатов – циклофосфазенов $P_nN_nX_{2n}$ (X = H, F, Cl; n = 2, 3, 4). Отмечено, что топологический анализ локальных электронных свойств в критических точках электронной плотности связей позволил количественно охарактеризовать химическую связь в циклофосфазенах и ее зависимость от размера цикла и заместителей при атоме фосфора. Рассчитанные распределения лапласиана электронной плотности и функции локализации электронных пар выявили особенности электронного строения атомов азота и фосфора, которые объясняют природу нековалентного взаимодействия атомов P одной молекулы циклофосфазена с атомами N другой.

Органическо-неорганические гибриды, в которых циклические фосфазены играют роль темплатов, связанных как с низкомолекулярными (в том числе, гиперразветвленными) цепями, составленными из органических и гетероциклических фрагментов различной природы, так и с полимерными цепями, в последние годы являются объектами интенсивного изучения [1–3]. Использование циклофосфазеновых производных в качестве ион-содержащих систем и комплексообразующих агентов, действующих в нанометрической шкале, перспективно при создании ион-проводящих каналов [4, 5]. Они перспективны и как средства доставки лекарственных препаратов, в частности, – в онкологической практике [6, 7]. С другой стороны, такие темплатные структуры представляют интерес из-за их способности к самоорганизации за счет нековалентных взаимодействий: координационных, ионных, специфических, водородных связей и др. [3, 8–10]. В силу этого могут организовываться супрамолекулярные ансамбли с откликом на внешние факторы и синергизмом свойств как органической, так и неорганической части комплекса или ансамбля.

Во всех перечисленных случаях для получения соединений с заданной молекулярной архитектурой, прежде всего, необходимо знать характер межатомных взаимодействий, для чего необходимо применение квантово-химических методов. Между тем, большая часть работ по циклофосфазенам посвящена синтезу их производных и экспериментальному изучению их свойств, причем наиболее изученными можно считать соединения на основе циклотрифосфазена $P_3N_3H_6$. Расчетных работ гораздо меньше [11–14]. Геометрическое строение молекул $(NPF_2)_n$; n = 2, 3, 4 и $(NPX_2)_3$; X = = H, Cl, Br изучалось методами Хартри–Фока и Кона–Шэма [11]. Сравнительный анализ различных неплоских конформаций циклотетрафосфазена и изоструктурных углеводородных аналогов представлен в [12]. Для выяснения особенностей распределения электронной плотности в циклотрифосфазене [13, 14] применялся квантово-топологический подход Бейдера [15].

Целью настоящей работы явилось изучение геометрических и квантово-топологических характеристик химических связей в циклодифосфазене $P_2N_2X_4$, циклотрифосфазене $P_3N_3X_6$ и циклотетрафосфазене $P_4N_4X_8$ с различными заместителями: X = H, F, Cl. Для этого выполнен анализ распределения электронной плотности (ЭП) и локальных и интегральных электронных характеристик связей в этих соединениях. Мы используем без пояснений терминологию топологической теории химической связи Бейдера [15], которая достаточно хорошо известна.

Прежде всего, внимания заслуживают параметры критических точек (КТ) связей, характеризующие межатомные взаимодействия: значение ЭП (ρ_b), три главные компоненты кривизны ЭП (λ_i, (i = 1, 2, 3) и лапласиан ЭП ($\nabla^2\rho_b = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$), а также значения плотностей кинетической (g_b) и потенциальной (v_b) энергий в КТ. Для атомных взаимодействий ковалентного типа характерны значения $\rho_b > 0.15$ а.е., $|\lambda_1|/\lambda_3 > 1$, $\nabla^2\rho_b < 0$, $h_b < 0$, $|v_b|/g_b > 2$ и $g_b/\rho_b > 1$ [16–19], где $h_b = g_b + v_b$ плотность полной электронной энергии в КТ связи. В случае, когда $\rho_b < 0.07$ а.е., $|\lambda_1|/\lambda_3 < 0.25$, $\nabla^2\rho_b > 0$,

$h_b > 0$, $|v_b|/g_b < 1$ и $g_b/\rho_b > 1$, говорят об атомных взаимодействиях по типу закрытых оболочек. Если же $0.07 < \rho_b < 0.15$ а.е., $|\lambda_1|/\lambda_3 > 0.20$, $\nabla^2\rho_b > 0$, $h_b < 0$, а $1 < |v_b|/g_b < 2$ и $g_b/\rho_b > 1$, атомные взаимодействия характеризуются как промежуточные [16–19].

Кроме того, взаимодействия внутри одного типа могут быть дополнительно классифицированы по параметру степени связывания $I_b = h(\mathbf{r}_b)/\rho(\mathbf{r}_b)$ [20]. Для взаимодействий по типу закрытых оболочек этот параметр положителен и чем больше величина I_b, тем более слабое взаимодействие реализуется между парой атомов. Для взаимодействий ковалентного типа и промежуточных параметр $I_b < 0$ и его величина симбатна степени ковалентности связи.

Положения электронных пар эмпирически локализуют, отождествляя их с максимумами отрицательного лапласиана ЭП [21]. Мы использовали для этой цели также функцию локализации электронных пар (ФЛЭП) [22–24]. ФЛЭП принимает малые значения в областях с высокой локальной плотностью кинетической энергии, где сильно отталкивание электронов, происходящее в соответствии с принципом Паули. С другой стороны, в тех областях, где кинетическая энергия уменьшается вследствие отталкивания электронов с одинаковым спином, значения ФЛЭП увеличиваются, приближаясь к единице. Благодаря этому ФЛЭП позволяет распознать области пространства с наиболее вероятным расположением (связывающих и неподеленных) электронных пар.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Неэмпирические квантово-химические расчеты циклофосфазенов $P_nN_nX_{2n}$ (X = H, F, Cl, n = 2, 3, 4) проведены в базисе 6-311G** с помощью программы GAMESS [25, 26]. Полученные волновые функции использованы для расчета локальных электронных свойств и электронной плотности в критических точках, а также для построения карт лапласиана ЭП и функции локализации электронных пар [22–24]. Расчет всех характеристик произведен при помощи модифицированного пакета программ AIMPAC [27], адаптированного для PC [28].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оптимизация геометрии показала, что молекулы $P_2N_2X_4$ и $P_3N_3X_6$ (X = H, F, Cl) плоские (рис. 1а,б). В подтверждение данных [12] мы нашли, что молекула $P_4N_4H_8$, помимо плоской конфигурации с симметрией D_{4h} (рис. 1в), может существовать еще в пяти различных конформациях (C_{4v} в виде короны, двух конформациях "ванны" симметрии D_{2h} и двух C_{2h} – "кресла", незначительно отличающихся по энергиям); в данной работе они рассматриваться не будут. Равновесные геометрические параметры циклических фосфазенов $P_nN_nX_{2n}$ (n = 2, 3, 4) с различными заместителями (X = H, F, Cl) приведены в табл. 1.

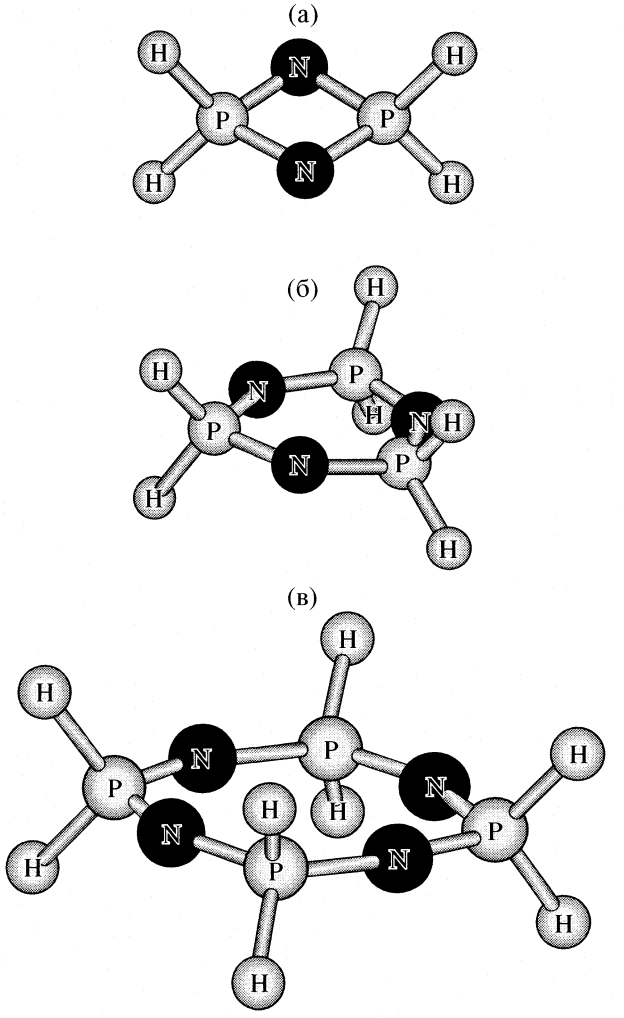


Рис. 1. Строение молекул циклофосфазенов: $P_2N_2H_4$ (а), $P_3N_3H_6$ (б), $P_4N_4H_8$ (D_{4h}) (в).

В ряду $P_2N_2H_4$–$P_3N_3H_6$–$P_4H_4H_8$ расстояние P–N сокращается на 0.064 Å (табл. 1), расстояние P–H практически не меняется. Углы N–P–N и P–N–P в этом ряду увеличиваются, тогда как углы H–P–H остаются практически неизменными. Угол при атоме фосфора в цикле $P_2N_2H_4$ больше, чем при атоме азота, во всех же остальных циклофосфазенах ситуация обратная. Такие же тенденции характерны для хлор- и фторзамещенных циклофосфазенов $P_nN_nX_{2n}$ (n = 2, 3, 4) (табл. 1). Так, в ряду $P_2N_2F_4$–$P_3N_3F_6$–$P_4N_4F_8$ расстояние P–N уменьшается на 0.065 Å, а в ряду $P_2N_2Cl_4$–$P_3N_3Cl_6$–$P_4N_4Cl_8$ – на 0.073 Å (табл. 1). Самое короткое расстояние P–N

Таблица 1. Геометрические параметры молекул $P_nN_nX_{2n}$ (X = H, F, Cl, n = 2, 3, 4), (HF/6-311G**)

Молекула	R (P–N)	R (P–X)	α (N–P–N)	α (P–N–P)	α (X–P–X)	$-E$, а.е.
$P_2N_2H_4$	1.632	1.396	94.98	85.02	101.38	792.6544
$P_3N_3H_6$	1.591	1.394	115.97	124.02	101.52	1189.1076
$P_4N_4H_8$ D_{4h}	1.568	1.395	121.32	148.68	101.69	1585.496
$P_2N_2F_4$	1.603	1.522	96.39	83.61	98.85	1188.3585
$P_3N_3F_6$	1.559	1.526	116.38	123.62	99.04	1782.6828
$P_4N_4F_8$ D_{4h}	1.538	1.530	120.79	149.21	99.54	2376.9331
$P_2N_2Cl_4$	1.618	1.996	95.70	84.30	102.90	2628.4733
$P_3N_3Cl_6$	1.571	2.005	115.36	124.64	102.66	3942.8316
$P_4N_4Cl_8$ D_{4h}	1.545	2.012	119.75	150.25	102.90	5257.1281

Обозначения: R – длина связи, Å; α – угол, град; E – полная энергия.

наблюдается в молекуле $P_2N_2F_4$; оно возрастает в $P_2N_2Cl_4$ и, затем, в $P_2N_2H_4$. Эти же тенденции найдены для молекул $P_3N_3X_6$ и $P_4N_4X_8$ (X = H, F, Cl).

Топологический анализ ЭП молекул $P_nN_nX_{2n}$ (X = H, F, Cl, n = 2, 3, 4) выявил КТ связей на линиях P–N и P–X и кольцевые КТ в геометрическом центре цикла каждой молекулы. Локальные электронные характеристики этих КТ приведены в табл. 2. Для всех связей P–N значения ЭП в КТ связей практически не зависят от размера цикла, лапласиан ЭП положителен и его величина возрастет с размером цикла, тогда как величина $|\lambda_1|/\lambda_3$ при этом уменьшается. Значение электронной энергии h_b на этих связях отрицательно, причем параметр степени связывания I_b уменьшается по абсолютной величине с ростом размера цикла. Таким образом, сила связей P–N по мере увеличения размера цикла понижается. В зависимости от заместителей при фосфазеновом цикле наблюдается следующее расположение молекул по абсолютным величинам электронных энергий и параметру I_b: $P_nN_nF_{2n} > P_nN_nCl_{2n} > P_nN_nH_{2n}$ (n = 2, 3, 4).

ЭП в КТ связей P–X (X = H, F, Cl) во всех исследованных нами замещенных циклофосфазенах имеет меньшее значение, чем ЭП на связях P–N, причем эти значения практически не зависят от размера цикла. Величина ρ_b на связи P–H приблизительно равна ρ_b на связи P–F; ρ_b на связи P–Cl принимает более низкие значения.

Лапласиан ЭП в КТ связей P–F положителен, а на связях P–Cl он принимает небольшое отрицательное значение (табл. 2). Значения электронной энергии и параметра I_b в КТ этих связей практически не зависят от размера цикла: для всех молекул они отрицательны, достигая наиболее отрицательного значения для связей P–Cl. Характеристики связей P–F и P–Cl довольно близки, однако на основании критериев, изложенных выше, можно идентифицировать взаимодействия P–Cl как ковалентные полярные, тогда как взаимодействия P–F можно отнести к промежуточным полярным.

Положительный лапласиан, отрицательная электронная энергия и величина параметра I_b в КТ связей позволяют отнести связи P–H к связям промежуточного типа (табл. 2). Для всех молекул характерно уменьшение ЭП в кольцевой критической точке и уменьшение в ней положительного значения лапласиана ЭП с увеличением размера цикла (табл. 2).

На рис. 2, 3 и 4 изображены лапласиан ЭП и функция локализации электронных пар для молекул $P_2N_2H_4$, $P_3N_3H_6$ и $P_4N_4H_8$, которые, дополняя друг друга, выявляют особенности межатомного связывания. Во всех молекулах на связях наблюдаются хорошо локализованные области концентрации электронов, смещенные к атомам азота (дисинаптические аттракторы [22]); это говорит о значительном перетоке электронной плотности к атомам N. Этот факт, а также совокупность электронных характеристик (табл. 2) позволяет отнести связи P–N в циклах к полярным взаимодействиям промежуточного типа.

Лапласиан ЭП и ФЛЭП во всех рассмотренных молекулах имеют хорошо выраженные моносинаптические аттракторы, расположенные позади атома азота (рис. 2б, 3б и 4б) и вытянутые перпендикулярно плоскостям циклов. Они связаны с наличием у атомов N неподеленных электронных

Таблица 2. Локальные характеристики свойств в критических точках ЭП молекул $P_nN_nX_{2n}$ (X = H, F, Cl, n = 2, 3, 4)

Параметр	$P_2N_2H_4$	$P_3N_3H_6$	$P_4N_4H_8$ D_{4h}	$P_2N_2F_4$	$P_3N_3F_6$	$P_4N_4F_8$ D_{4h}	$P_2N_2Cl_4$	$P_3N_3Cl_6$	$P_4N_4Cl_8$ D_{4h}
				КТ-связи P–N					
r, Å	1.632	1.591	1.568	1.66	1.559	1.559	1.618	1.571	1.545
ρ_b	0.199	0.201	0.201	0.215	0.217	0.217	0.207	0.210	0.211
ε	0.088	0.081	0.059	0.082	0.057	0.029	0.102	0.080	0.050
$\nabla^2\rho_b$	0.684	0.867	0.984	0.800	1.01	1.124	0.732	0.956	1.091
λ_1	−0.337	−0.360	−0.365	−0.377	−0.398	−0.402	−0.352	−0.377	−0.384
λ_2	−0.309	−0.333	−0.344	−0.349	−0.377	−0.390	−0.321	−0.349	−0.366
λ_3	1.331	1.561	1.694	1.525	1.783	1.916	1.404	1.683	1.840
$\lvert\lambda_1\rvert/\lambda_3$	0.253	0.231	0.215	0.247	0.223	0.210	0.251	0.224	0.209
v_b	−0.513	−0.536	−0.550	−0.581	−0.608	−0.621	−0.546	−0.578	−0.597
g_b	0.342	0.377	0.398	0.391	0.430	0.451	0.364	0.408	0.435
$\lvert v_b\rvert/g_b$	1.500	1.422	1.382	1.486	1.414	1.377	1.500	1.417	1.372
h_b	−0.171	−0.159	−0.152	−0.190	−0.178	−0.170	−0.182	−0.170	−0.162
h_b/ρ_b	−0.859	−0.791	−0.756	−0.884	−0.820	−0.783	−0.674	−0.810	−0.768
g_b/ρ_b	1.719	1.876	1.980	1.819	1.982	2.078	1.348	1.943	2.062
				КТ-связи P–X					
r, Å	1.396	1.394	1.395	1.52	1.526	1.526	1.996	2.005	2.012
ρ_b	0.178	0.179	0.179	0.180	0.179	0.178	0.144	0.144	0.142
ε	0.015	0.039	0.038	0.01	0.01	0.014	0.06	0.056	0.052
$\nabla^2\rho_b$	0.129	0.140	0.142	1.335	1.303	1.273	−0.012	−0.026	−0.035
λ_1	−0.312	−0.320	−0.319	−0.387	−0.387	−0.383	−0.192	−0.197	−0.195
λ_2	−0.307	−0.308	−0.307	−0.383	−0.382	−0.377	−0.191	−0.187	−0.185
λ_3	0.749	0.768	0.768	2.105	2.073	2.033	0..375	0.358	0.344
$\lvert\lambda_1\rvert/\lambda_3$	0.417	0.417	0.415	0.184	0.187	0.188	0.512	0.550	0.567
v_b	−0.376	−0.382	−0.382	−0.496	−0.492	−0.485	−0.267	−0.264	−0.260
g_b	0.204	0.208	0.209	0.415	0.409	0.402	0.132	0.129	0.126
$\lvert v_b\rvert/g_b$	1.843	1.837	1.828	1.195	1.203	1.206	2.023	2.047	2.063
h_b	−0.172	−0.174	−0.173	−0.081	−0.083	−0.083	−0.135	−0.135	−0.134
h_b/ρ_b	−0.966	−0.972	−0.966	−0.451	−0.464	−0.466	−0.938	−0.938	−0.944
g_b/ρ_b	1.146	1.162	1.168	2.306	2.285	2.258	0.917	0.896	0.887
				Кольцевая КТ					
ρ	0.096	0.019	0.004	0.107	0.021	0.005	0.100	0.020	0.005
$\nabla^2\rho$	0.282	0.094	0.021	0.281	0.108	0.023	0.282	0.103	0.022

Примечание. Из-за высокой симметрии молекул все связи P–N и P–X эквивалентны, поэтому приводятся значения свойств только для двух связей.

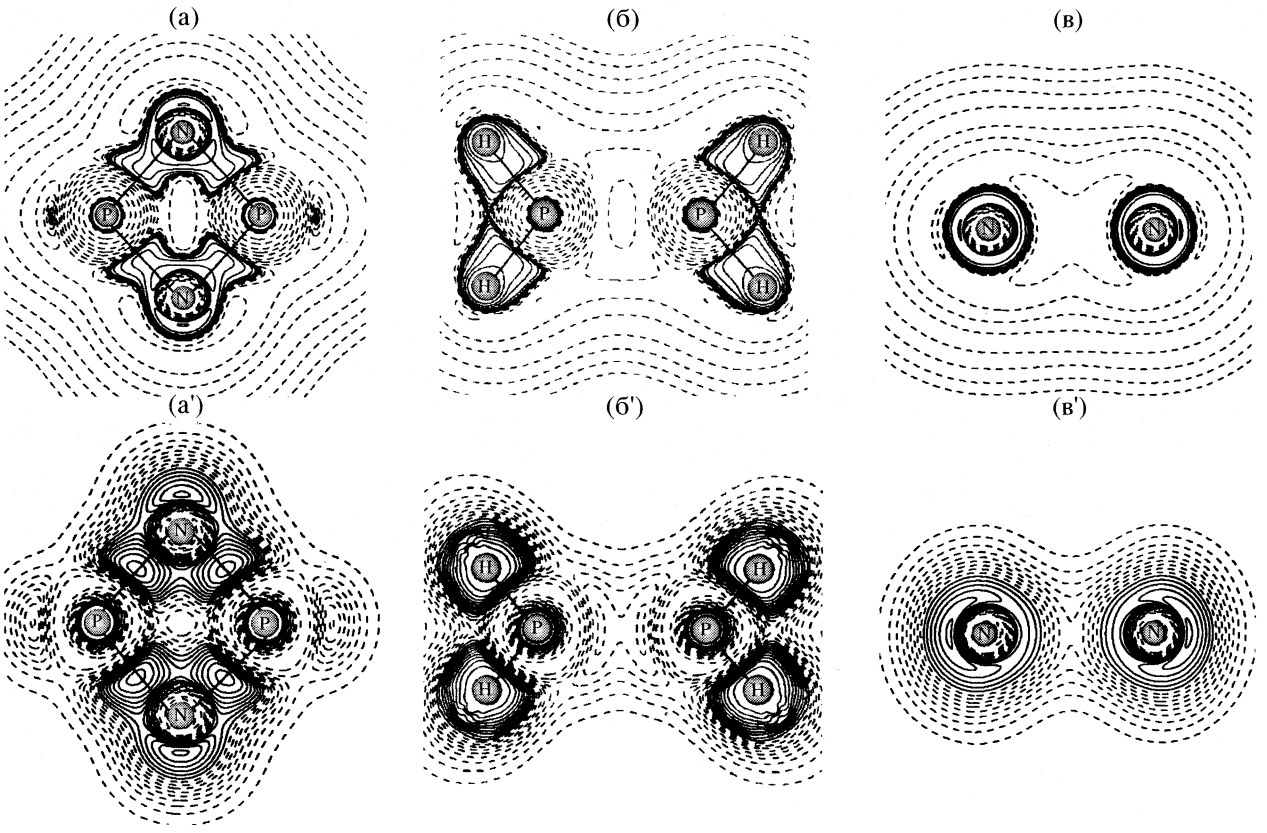


Рис. 2. Лапласиан ЭП (а, б, в) и функция локализации электронных пар молекулы $P_2N_2H_4$ (а', б', в'); а, а' – сечение в плоскости молекулы; б, б' – сечение через атомы фосфора и водорода; в, в' – сечение через атомы азота. Здесь и далее изолинии лапласиана: $2^n \times 10^m$ а.е., $n = 1, 2, 3$; $m = 0, \pm1, \pm2$. Сплошные линии соответствуют $\nabla^2\rho \le 0$, штриховые – $\nabla^2\rho > 0$. Изолинии ФЛЭП проведены с шагом 0.05; сплошные линии отвечают ФЛЭП ≥ 0.5, штриховые – ФЛЭП < 0.5.

пар и характеризуют данные области как центры потенциальной электрофильной атаки.

Рис. 2б,б', 3б,б' и 4б,б' воссоздают лапласиан ЭП и функцию локализации электронных пар на связях с участием атомов водорода. Полученная картина типичная для таких связей в различных соединениях [11–15]: электронное облако сконцентрировано на связи, а атом H дипольно поляризован, образуя небольшую электрон-дефицитную область "позади" ядра H на продолжении линии связи.

Важно отметить, что характер пространственного расположения областей отрицательных значений лапласиана ЭП и значений ФЛЭП > 0.5 у атомов N и положительных значений лапласиана и значений ФЛЭП < 0.5 вокруг атомов P создает предпосылки для нековалентных взаимодействий атомов P одной молекулы циклофосфазена с атомами N другой по механизму "ключ–замок", описанному в терминах ЭП в работе [29]. Такие взаимодействия могут реализовываться как в плоскости молекул, так и по оси симметрии (одна над другой с поворотом).

Судя по публикациям [3, 10], наиболее перспективными среди циклофосфазенов для построения супрамолекулярных комплексов считаются циклотри- и циклотетрафосфазены. Наш анализ показывает, что именно в этих молекулах аттракторы и центры пониженной локализации электронов обуславливают эффективное связывание отдельных молекул в супрамолекулярные агрегаты и определяют пространственную организацию последних. Таким образом, проведенный анализ объясняет, почему данный класс соединений перспективен для создания самособирающихся молекулярных ансамблей с широкими функциональными возможностями, определяемыми заместителями при атомах фосфора [7–10].

Укажем, что возможность получения производных олигоаминокислотных циклотри- и циклотетрафосфазенов – цилиндрических и дендритоподобных структур открывает перспективы получения новых биомиметических молекулярных материалов с заданными свойствами [9, 30], используя технологию темплатного синтеза (template array technology) [31]. Топологический ана-

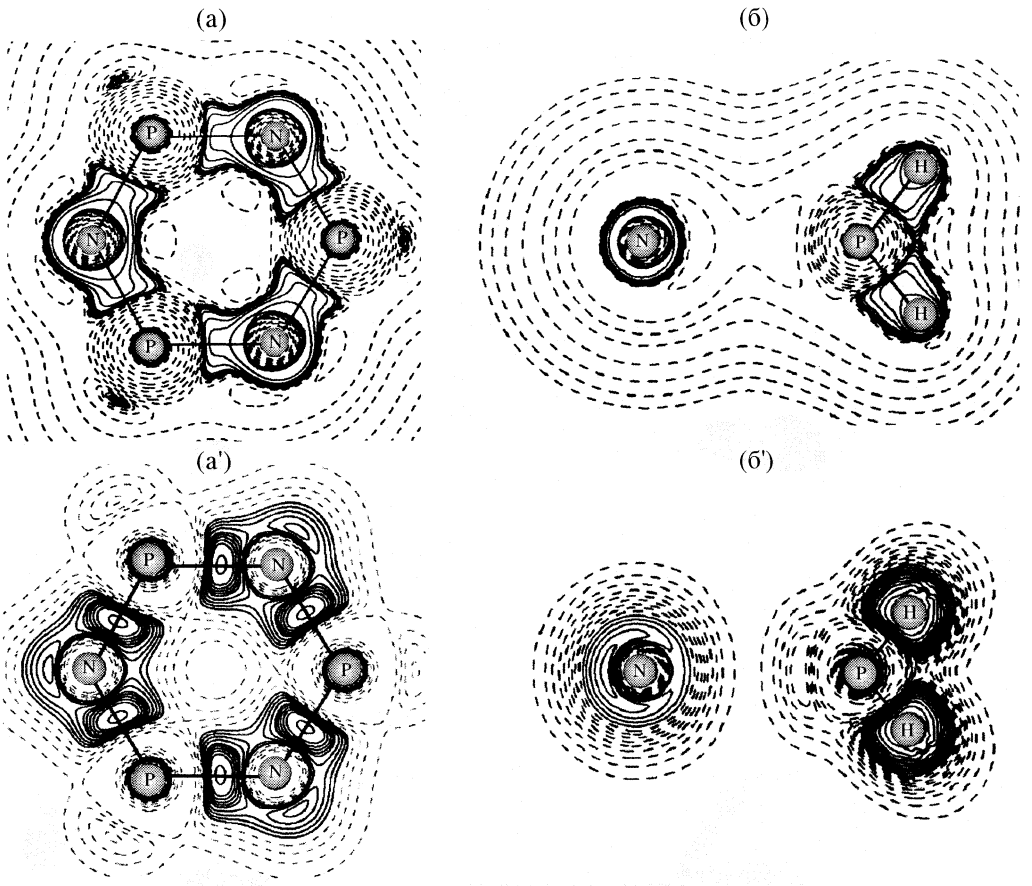


Рис. 3. Лапласиан ЭП (а, б) и функция локализации электронных пар (в, г) молекулы $P_3N_3H_6$; а, в – сечение в плоскости молекулы; б, г – сечение через атомы фосфора, водорода и азота.

лиз электронной плотности перспективен для предсказания строения и электронных характеристик этих материалов.

Таким образом, оптимизация геометрического строения ряда неорганических темплатов – циклофосфазенов $P_nN_nX_{2n}$ (X = H, F, Cl, n = 2, 3, 4) неэмпирическим методом Хартри–Фока показала, что с увеличением размера цикла (n = 2 ⟶ 4) расстояние P–N сокращается, расстояние P–X практически не меняется, углы N–P–N и P–N–P увеличиваются, углы X–P–X меняются незначительно. Угол при фосфоре в цикле $P_2N_2X_4$ больше, чем при азоте, во всех же остальных циклофосфазенах угол больше при атоме азота. В ряду замещенных циклофосфазенов наименьшее расстояние P–N наблюдается в молекуле $P_2N_2F_4$, затем $P_2N_2Cl_4$ и самое большое – в молекуле $P_2N_2H_4$.

Локальные электронные характеристики критических точек связей исследованных молекул показывают, что взаимодействия P–Cl можно идентифицировать как ковалентные полярные, тогда как взаимодействия P–F и P–N можно отнести к промежуточным полярным.

Пространственные особенности распределения лапласиана электронной плотности и ФЛЭП у атомов азота и фосфора создают предпосылки для нековалентных взаимодействия атомов P одной молекулы циклофосфазена с атомами N другой как в плоскости молекул, так и по оси симметрии (одна над другой с поворотом). Это объясняет природу свойств, обеспечивающих участие данного класса соединений в самособирающихся молекулярных ансамблях с широкими функциональными возможностями.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-33157а), ФЦП "Интеграция", проект Б 0025 (2003–2004), и гранта Минобрнауки РФ "Ведущие научно-педагогические коллективы" "Создание мультифункциональных разумных полимерных материалов и их предшественников с использованием квантово-химических расчетов и компьютерного моделирования молекулярной архитектуры" (2003–2004).

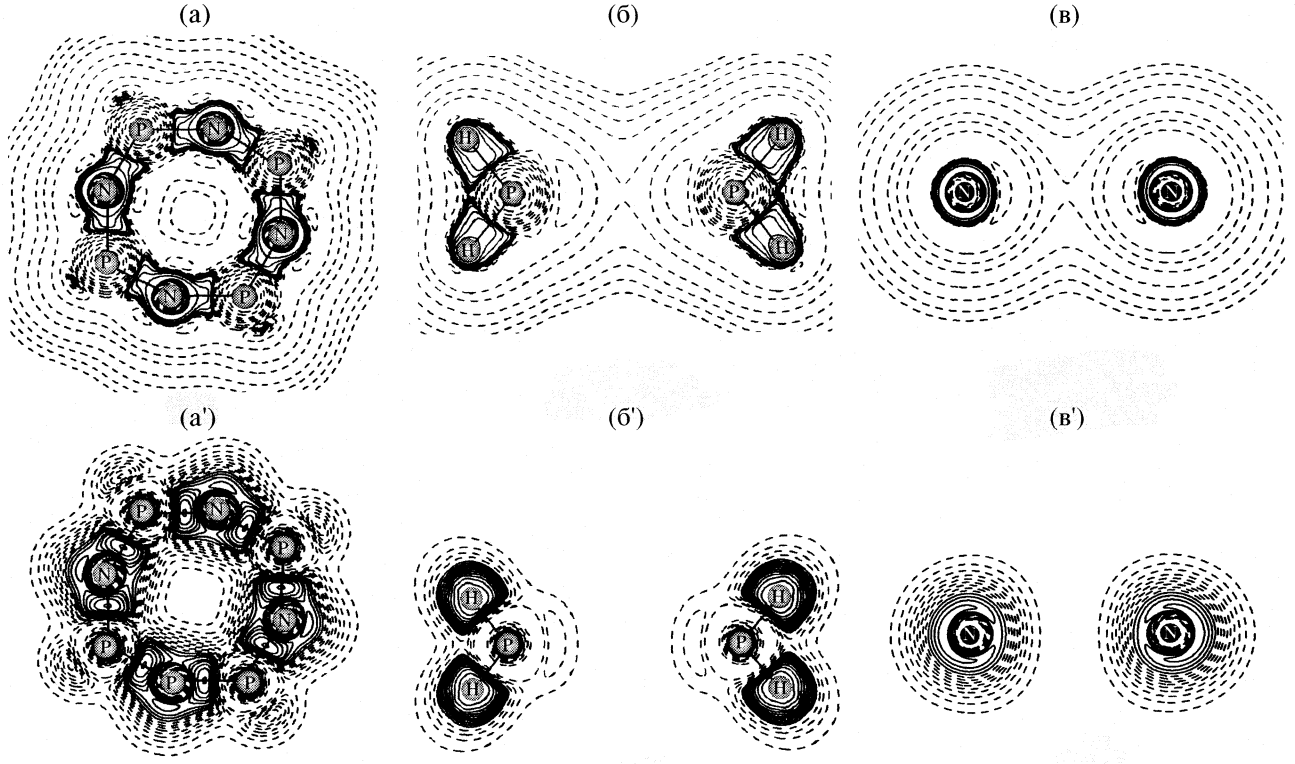


Рис. 4. Лапласиан ЭП (а, б, в) и функция локализации электронных пар молекулы $P_4N_4H_8$ (а', б', в'); а, а' – сечение в плоскости молекулы; б, б' – сечение через атомы фосфора и водорода; в, в' – сечение через атомы азота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Phosphazenes: A World Insight / Ed. by Gleria M., Jaeger R. NOVA Ag. 2004. 1059 P.
2. *Sukowski W., Makarucha B., Sukowska A., Kireev V.* // European Polymer Journal. 2000. V. 36. 7. P. 1519.
3. *Inoue K., Itaya T.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 2001. V. 74. P. 1.
4. *Chandrasekhar V., Nagenran S.* // Chem. Soc. Rev. 2001. V. 30. P. 193.
5. *Allcock H.R., Laredo W.R., Morford R.V.* // Solid State Ionics. 2001. V. 139. 1–2. P. 27.
6. *Nanno M.H., Vries E.G.E., Timmer-Bosscha H., Grampel J.C.* // Eur. J. Cancer and Clinical Oncology. 1986. V. 22. 2. P. 195.
7. *Baroli B., Delogu G., Fadda A.M. et al.* // Int. J. Pharm. 1999. V. 183. 2. P. 101.
8. *Alekperov D., Shirosaki T., Sakurai T. et al.* // Polymer J. 2003. 35 (5). P. 417.
9. *Takafuji M., Shirosaki T., Alekperov D. et al.* // Heterocycles. 2004. 63 (7). P. 1563.
10. *Popova G., Kireev V., Spitsyn A., Ihara H.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2003. V. 390. P. 91.
11. *Sabzyan H., Kalantar Z.* // J. of Molecular Struct.: THEOCHEM. 2003. V. 663. 1–3. P. 149.
12. *Breza M.* // Ibid. 2004. V. 679. 1–2. P. 131.
13. *Pendas A.M., Costales A., Luaña V.J.* // Phys. Chem. 1998. V102. P. 6937.
14. *Luaña V., Pendas A.M., Costales A. et al.* // J. Phys. Chem. 2001. V. 105. P. 5280.
15. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
16. *Cremer D., Kraka E.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1984. V. 23. P. 62.
17. *Macchi P., Sironi A.* // Coord. Chem. Rev. 2003. V. 238–239. P. 383.
18. *Tsirelson V.G.* // Acta Cryst. 1999. A55 Supplement. Abstract M13–OF–003.
19. *Espinosa E., Alkorta I., Elguero J., Molins E.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 5529.
20. *Marabello D., Bianchi R., Gervasio G., Cargnoni F.* // Acta Cryst. 2004. A60. P. 494.
21. *Jean Y., Lledos A., Burdett J.K., Hoffmann R.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 4506.
22. *Silvi B., Savin A.* // Nature. 1994. V. 371. P. 683.
23. *Savin A., Silvi B., Colonna F.* // Can. J. Chem. 1996. V. 74. P. 1088.
24. *Kohout M., Savin A.* // Int. J. Quant. Chem. 1996. V. 60. P. 857.
25. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
26. *Granovsky A.A.* // http:/classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.
27. *Biegler-Konig F.W., Bader R.F.W., Tang T-H.* // J. Comput. Chem. 1982. V. 3. P. 317.
28. *Бобров М.Ф., Яковлев М.В.* // Успехи в химии и хим. технологии. Вып. XIV: Ч. 3. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. С. 61.
29. *Tsirelson V.G., Zou P.-F., Tang T.-H., Bader R.F.W.* // Acta Cryst. 1995. V. A51. P. 143.
30. *Schneider J., Kelly J.* // Chem. Rev. 1995. 95. P. 2169.
31. Templated Organic Synthesis / Ed. by F. Diederich, P.J. Stang. Wiley–VCH. 1999. 430 P.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 689–694

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

СОВМЕСТНАЯ АДСОРБЦИЯ БЕНЗОЛА И ВОДЫ НАНОРАЗМЕРНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ТРУБКАМИ

© 2006 г. В. В. Туров, Г. П. Приходько, С. Я. Бричка, М. Д. Цапко

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

Поступила в редакцию 25.02.2005 г.

Рассмотрена совместная адсорбция воды и бензола наноразмерными углеродными трубками, полученными путем карбонизации хлористого метилена в цилиндрических порах Al_2O_3 (удельная поверхность нанотрубок 413 $м^2/г$). Методом ЯМР-спектроскопии с послойным вымораживанием жидкой фазы определены характеристики связанной воды в порах при разном содержании воды и бензола. Показано, что бензол уменьшает энергию взаимодействия воды с поверхностью нанотрубок от 43 до 15 Дж/г (вследствие высокой энергии взаимодействия молекул бензола с углеродной поверхностью). Предположено, что в присутствии бензола в цилиндрических порах нанотрубок формируются водородносвязанные кластеры воды, слабо взаимодействующей с поверхностью.

При решении задач аналитического определения малых количеств загрязнителей в водной среде, а также очистки воды от примесей часто используют микро- и мезопористые адсорбенты. Механизм адсорбции такими материалами лиофильных органических веществ из водной среды во многом определяется условиями конкурентной сорбции воды и органических молекул. Как было показано в многочисленных работах [1–4], в случае совместной адсорбции воды и органических молекул на поверхности углеродных адсорбентов присутствие воды резко уменьшает адсорбцию органических веществ. Как оказалось, адсорбция органических веществ на увлажненном непористом углеродном материале (канальной саже, термообработанной при 1300°С) в динамических условиях не приводит к существенному изменению концентрации адсорбированной воды [4], что свидетельствует о высоком сродстве воды к углеродной поверхности. Измерение теплоты адсорбции воды [5] и углеводородов [6] на поверхности микропористых активированных углей показывает, что теплота адсорбции углеводородов несколько выше, чем воды и в зависимости от степени заполнения и типа угля составляет 30–80 кДж/моль.

Поскольку вода относится к сильно ассоциированным жидкостям, ограничение адсорбционного пространства поверхностью стенок микро(мезо-) пор или адсорбция и органических молекул, может оказывать большое влияние на структуру воды в порах. Ранее при исследовании воздействия органических растворителей на воду в щелевидных порах микропористых активированных углей [7, 8], было обнаружено, что инертные молекулы (не склонные к образованию водородных связей с молекулами воды) способны в несколько раз уменьшать энергию взаимодействия воды с поверхностью. Этот эффект наблюдается несмотря на то, что вода в микропорах сильносвязанна, а поверхностная энергия углеродных адсорбентов в воде превышает 100 $мДж/м^2$ [9]. В результате значительная часть воды в порах, образованных sp^2-гибридизованными конденсированными ароматическими системами графеновых плоскостей, замещается органическими молекулами. Причина наблюдаемых закономерностей, по-видимому, состоит в сильном влиянии органических молекул на термодинамическую устойчивость упорядоченных сеткой водородных связей кластеров воды в порах.

Цель настоящей работы – изучение влияния лиофильных органических молекул бензола на воду, адсорбированную в цилиндрических порах наноразмерных углеродных трубок (НУТ). Удобным материалом для подобных исследований могут служить НУТ, синтезированные матричным методом путем карбонизации органических молекул в минеральной матрице [10, 11]. Эта матрица определяет геометрические размеры НУТ. Толщина стенок НУТ, а следовательно, объем внутренней полости зависит от условий синтеза – температуры, времени карбонизации, выбора прекурсора, скорости подачи и соотношения прекурсор/инертный носитель и др. факторов. В отличие от "классических" нанотрубок, в которых sp^2-гибридизованный углерод имеет высокую степень упорядоченности [12–14], углерод НУТ, как и в других углеродных или углерод-минеральных адсорбентах (полученных методом карбонизации [15–17]), имеет ярко выраженную турбостратную структуру с большим количеством дефектов и окисленных углеродных атомов.

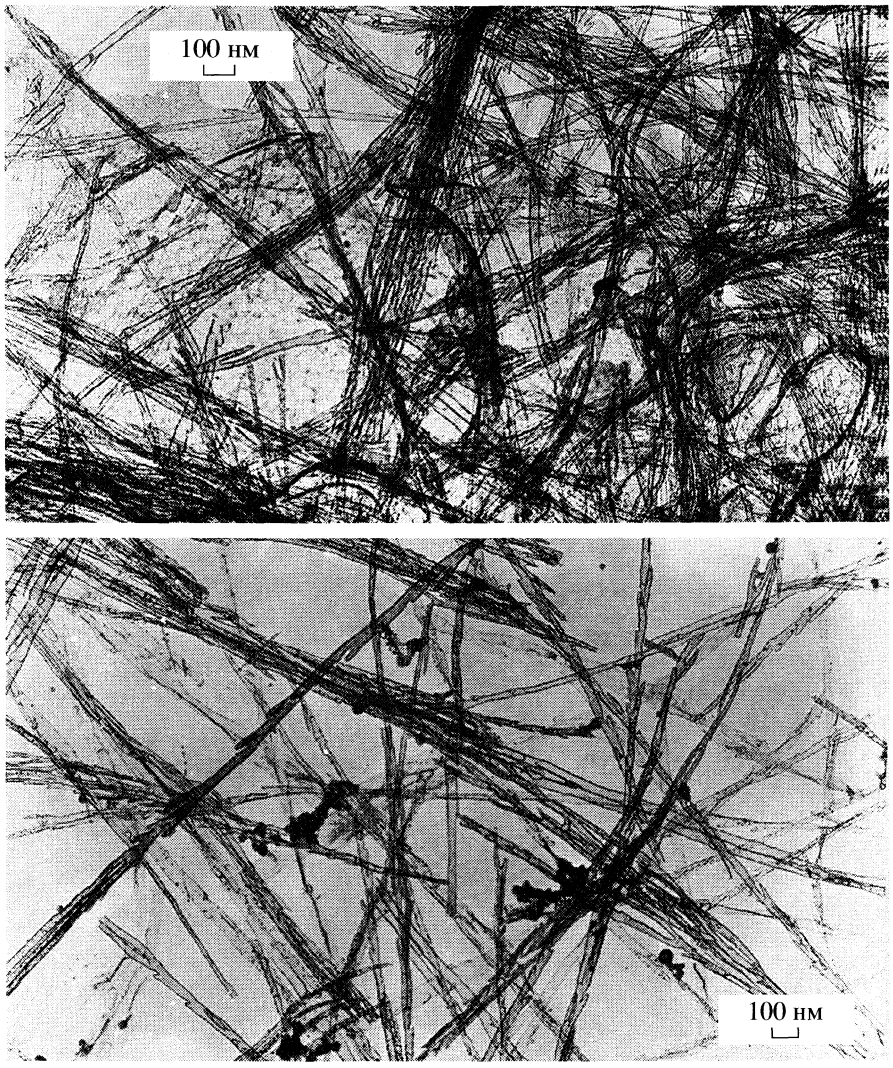


Рис. 1. Электронные фотографии НУТ, полученные с помощью трансмиссионного электронного микроскопа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

НУТ синтезировали по детально описанной методике в [10]. Методом электрохимического окисления алюминия получали мембрану Al_2O_3 толщиной 50–90 мкм. Далее их использовали для синтеза НУТ путем пиролиза хлористого метилена на мембранах в инертной атмосфере аргона при 500°C. Время пиролиза составляло 30 мин, отделение НУТ от матрицы осуществляли растворением мембран в HF. Для очистки НУТ от других форм углерода синтезированные образцы прокаливали на воздухе при 650°C в течение 0.5 ч. При этом потеря массы составляла более 60%, а количество примесей аморфного углерода ~5% (по данным электронно-микроскопических исследований). На рис. 1 приведена электронная фотография на просвет синтезированного образца НУТ. Образцы содержат трубки с узким распределением диаметров, преимущественно 44 и 62 нм и средней толщиной 3.5 нм (~10 графеновых слоев). В результате матричного синтеза концы наноразмерных трубок открыты, что обусловливает доступ в их полости реагентов [18].

На рис. 2 представлена изотерма адсорбции азота на образце НУТ при температуре жидкого азота. В соответствии с данными рис. 2, удельная поверхность по БЭТ (s) составляет 413 $м^2/г$, суммарный объем пор – 1.45 $см^3/г$, объем микропор – 4.8 $мм^3/г$. Значение s существенно превосходит величину поверхности пор (~3 $м^2/г$), рассчитанную из геометрических данных нанотрубок рис. 1. Отсюда следует, что поверхность стенок НУТ имеет большое количество дефектов, неровностей. Вероятно, эти неровности образуют значительную часть мезопористой структуры.

Содержание кислорода на поверхности НУТ по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS SERIES-800 Kratos Analytycal) составляет 14.3%, а углерода – 85.45 ат. %. В фотоэлектронном спектре 1s-электронов углерода (C1s)

максимум расположен при 285 эВ, сигнал относится к скелетным атомам углерода НУТ в sp^2-гибридизации [11]. По данным математического анализа профиля C1*s* на поверхности образца находятся функциональные группы в таком соотношении: C–O (9%), C=O (4%), O–C=O (6%) и C–Cl (0.18 ат. %). Выявленное значительное количество окисленных углеродных атомов свидетельствует о дефектности структуры НУТ. Спектры КР образца, имеющие две широкие полосы сопоставимой интенсивности при 1599 и 1300 $см^{-1}$, подтверждают высокую разупорядоченность (дефектность) графеновых слоев, характерную для углерода с турбостратной структурой.

Для измерения характеристик воды, адсорбированной в НУТ, использовали метод послойного вымораживания жидкой фазы с ЯМР-регистрацией количества незамерзающей воды [19, 20]. Спектры ЯМР снимали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения Bruker WP-100 SY с рабочей частотой 100 МГц и максимальной полосой пропускания 50 кГц. Температура в датчике регулировалась термоприставкой Bruker VT-1000 с точностью ±1 K. Интенсивности сигналов определяли электронным интегратором с точностью ±10%. Для предотвращения переохлаждения измерения концентрации незамерзающей воды проводили при нагревании суспензий, предварительно охлажденных до 200 K.

Условием замерзания воды на межфазной границе адсорбент/вода является равенство энергий Гиббса молекул адсорбированной воды и льда. При этом понижение температуры замерзания адсорбированной воды (273 – T) определяется уменьшением энергии Гиббса воды, вызванным адсорбционными взаимодействиями ($\Delta G = G_0 - G$, где G_0 – энергия Гиббса льда при 273 K) [19]. Поскольку величина G_0 с понижением температуры изменяется по линейному закону [21], то

$$\Delta G = 0.036(273 - T). \quad (1)$$

Площадь под кривой $\Delta G(c_{uw})$ определяет величину межфазной энергии коллоидных частиц (γ_s) (максимальное понижение энергии Гиббса, обусловленное наличием границы раздела фаз):

$$\gamma_s = K \int_0^{c_{uw}^{max}} \Delta G \, dc_{uw}. \quad (2)$$

Здесь c_{uw}^{max} – толщина слоя незамерзающей воды при $T \longrightarrow 273$ K. По зависимостям $\Delta G(c_{uw})$ могут быть рассчитаны также параметры слоев сильно- и слабосвязанной воды. При этом под слабосвязанной водой понимают ту часть незамерзающей воды, энергия Гиббса которой лишь немного понижена адсорбционными взаимодействиями с поверхностью адсорбентов или биополимеров. Она

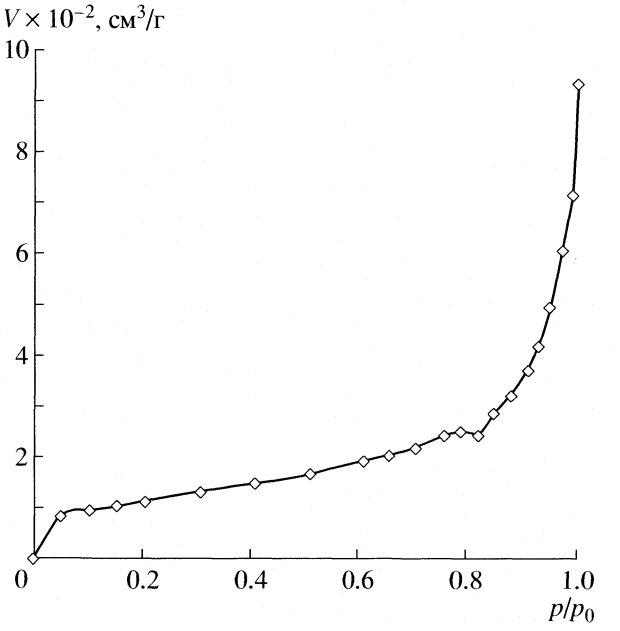


Рис. 2. Изотерма адсорбции N_2 для НУТ.

замерзает при температуре вблизи 273 K. Напротив, сильносвязанная вода может не замерзать даже при сильном охлаждении суспензии [19, 20]. Количественные значения толщины слоев каждого типа связанной воды (c_{uw}^s и c_{uw}^w для сильно- и слабосвязанной воды соответственно), а также максимальные величины понижения энергии Гиббса воды, обусловленное адсорбцией (ΔG^s и ΔG^w) могут быть получены экстраполяцией соответствующих участков зависимостей к осям абсцисс и ординат. Следует отметить, что точность определения параметров адсорбции наноразмерных трубок ограничивается примесями неструктурированного пиролитического углерода.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Типичный вид температурной зависимости сигнала ^1H ЯМР воды в порах НУТ показан на рис. 3. Интенсивность сигнала ЯМР с понижением температуры уменьшается ввиду частичного замерзания воды в порах, а ширина сигнала возрастает в соответствии с уменьшением молекулярной подвижности воды, расположенной на межфазной границе НУТ/лед. Аналогичный вид имеют спектры воды в порах НУТ в присутствии дейтеробензола. Сигнал воды в порах НУТ, содержащих дейтеробензол, представляет собой синглет правильной гауссовской формы с шириной ~150 Гц и химическим сдвигом 5.35 м.д. На рис. 4а приведены температурные зависимости концентрации незамерзающей воды в НУТ, содержащих 7 и 28 мас. % адсорбированной воды,

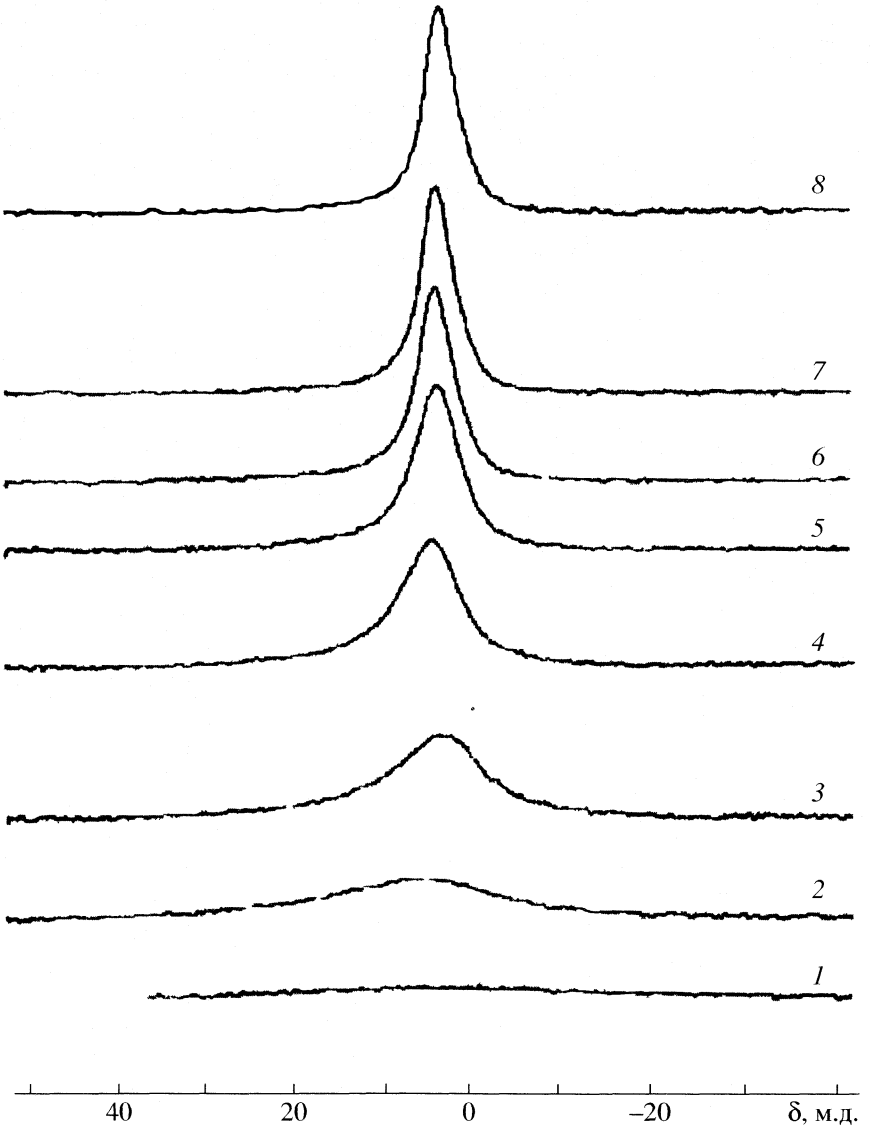


Рис. 3. Сигнал ^{1}H ЯМР воды, адсорбированной на НУТ, при различных температурах: *1* – 180, *2* – 190, *3* – 200, *4* – 210, *5* – 220, *6* – 230, *7* – 240, *8* – 250 K.

и образцах, содержащих 28 мас. % с добавками 0.41, 1.25 и 8 г/г дейтеробензола (C_6D_6 99.5% (Aldrich)). Дейтерированный препарат бензола использовали для исключения вклада протонов органических молекул в общий сигнал ЯМР протонов адсорбированных веществ. На рис. 4б показаны зависимости $\Delta G(c_{uw})$ для всех изученных систем, построенные на основе данных рис. 4а в соответствии с формулой (1). Характеристики слоев связанной воды и величины межфазных энергий, рассчитанные по формуле (2), суммированы в таблице.

Характеристики слоев воды в порах наноразмерных углеродных трубок при разном содержании воды и C_6D_6

c_{H_2O}, г/г	$c_{C_6D_6}$, г/г	γ_s, Дж/г	$-\Delta G_s$, кДж/моль	ΔG_w, кДж/моль	c_{uw}^w, мг/г	c_{uw}^s, мг/г
0.07	0	12	4	0	0	70
0.28	0	43	3.25	0	0	280
0.28	0.41	21	3	1.25	105	175
0.28	1.25	15	4	0.6	125	100
0.28	8	19	4	0.4	88	112

Для изучения влияния бензола на связывание воды поверхностью НУТ была выбрана гидратированность образцов, равная 280 мг/г, что соответствует заполнению ~25% общего объема пор НУТ. Остальная часть объема пор в процессе экспериментов могла заполняться бензолом. Исходное содержание воды в образцах выбирали с тем расчетом, чтобы гарантировать возможность

адсорбции большей части воды во внутреннем объеме НУТ. Из приведенных результатов следует, что в отсутствие бензола вся вода в порах НУТ сильносвязанна. Это подтверждает адсорбцию большей ее части в объеме НУТ. В противном случае следовало ожидать широкого распределения воды по энергии ее взаимодействия с поверхностью [19, 20]. Связанная вода начинает замерзать только при $T < 230$ K. Такое понижение температуры замерзания соответствует уменьшению энергии Гиббса межфазной воды на 2 кДж/моль (рис. 4б). Ход зависимости $\Delta G(c_{uw})$ характерен для воды в порах микро- или мезопористых материалов [20].

При увеличении концентрации воды в порах в 4 раза величина межфазной энергии возрастает в 3.2 раза (таблица). Вероятно, для мезопористых НУТ при высоком давлении паров адсорбата бóльшая часть адсорбированной воды заполняет мезопоры по механизму капиллярной конденсации. Первоначально микрокапля воды формируется в месте локализации максимального числа гидрофильных центров (например, окисленных углеродных атомов). С ростом концентрации воды она заполняет все бóльшую часть объема пор [9]. Соответственно с ростом c_{H_2O} увеличивается площадь контакта водной и углеродной фаз. Для того, чтобы оценить поверхностную энергию НУТ–вода в изученном диапазоне c_{H_2O} следует умножить величину γ_s на отношение суммарного объема пор НУТ к части объема пор НУТ, заполненного водой. Предполагая, что суммарный объем пор НУТ составляет 1.45 г/г, можно подсчитать, что поверхностная энергия заполненной водой части материала составляет $\gamma_s = 542$ Дж/г. Эта величина много больше, чем для большинства углеродных и кремнеземных адсорбентов [13–15]. Причина столь высоких значений γ_s может состоять в высокой гидрофильности центров первичной адсорбции воды.

При добавлении 0.41 г/г C_6D_6, наблюдается изменение характеристик связанной воды, хотя общая концентрация воды в порах остается без изменений (таблица). Часть воды становится слабосвязанной, а величина γ_s уменьшается примерно вдвое. Дальнейший рост $c_{C_6D_6}$ сопровождается удалением из пор НУТ некоторого количества воды. Максимальная дегидратация материала при заполнении бензолом всего доступного объема пор составляет ~30% от первоначальной величины c_{H_2O}, при этом концентрация сильносвязанной воды уменьшается на 60%.

Физический смысл параметра ΔG_s состоит в том, что он определяет понижение энергии Гиббса, обусловленное адсорбционными взаимодействиями в ближайшем к поверхности монослое воды.

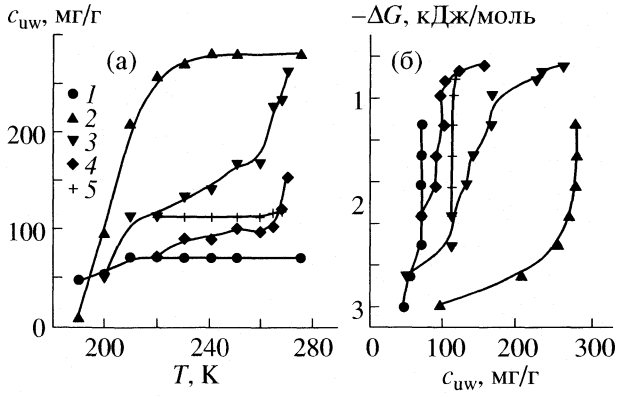


Рис. 4. Зависимости концентрации незамерзающей воды от температуры (а) и построенные на их основе зависимости изменения энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды (б) в НУТ; c_{H_2O} = 7 (*1*), 28 мас. % (*2–5*), $c_{C_6D_6}$ = 0 (*1*, *2*), 0.41 (*3*), 1.25 (*4*) и 8 г/г (*5*).

С ростом концентрации адсорбированной воды величина ΔG_s уменьшается (см. таблицу). Это связано с распространением воды в порах в области пор, содержащие меньшее количество гидрофильных центров. Еще сильнее величина ΔG_s понижается при адсорбции в порах НУТ небольшого количества бензола. Однако при удалении части воды из пор в образцах, содержащих много C_6D_6, величина ΔG_s возрастает до того значения, которое имело место при $c_{C_6D_6}$ = 0.07 г/г.

Отмеченная зависимость $\Delta G_s(c_{C_6D_6}, c_{H_2O})$ (а также зависимость $\gamma_s(c_{C_6D_6}, c_{H_2O})$) может быть обусловлена тем, что под влиянием молекул бензола происходит дифференциация кластеров воды по энергии их взаимодействия с поверхностью. Вероятно, те кластеры адсорбированной воды, которые связаны с поверхностью посредством большего числа водородных связей, не изменяют своей структуры (для НУТ концентрация такой воды составляет 0.09 г/г). Остальная часть воды в порах в присутствии бензола образует акваассоциаты, слабосвязанные с поверхностью, которые при заполнении пор бензолом могут переходить из пор НУТ на внешнюю поверхность материала.

В [2, 5, 6] показано, что тепловой эффект адсорбции углеводородов максимален при небольшой степени покрытия углеродной поверхности адсорбатом, в то время как для воды при малых заполнениях поверхности, регистрируется значительное уменьшение теплового эффекта, обусловленное адсорбцией на активных центрах углеродной поверхности молекул воды, не участвующих в образовании пространственной сетки водородных связей. Тогда значительная часть теплового эффекта адсорбции воды при высоком

заполнении поверхности обусловлена формированием водородных связей между молекулами адсорбированной воды. Можно ожидать, что при совместной адсорбции бензола и воды в условиях высокого заполнения молекулы бензола вследствие большего теплового эффекта взаимодействия с поверхностью будут проникать в зазор между кластером воды и углеродной поверхностью, тем самым экранируя его от прямых взаимодействий с поверхностью. В результате будет наблюдаться ослабление взаимодействия воды с поверхностью или вытеснение части воды из адсорбционного слоя, что и наблюдается в случае совместной адсорбции воды и бензола НУТ.

Тот факт, что на многих углеродных материалах подобный эффект не регистрируется, может объясняться тем, что для десорбции воды под влиянием неполярных углеводородов большое значение имеет строение самого кластера адсорбированной воды (возможность образования пространственной сетки водородных связей и количество водородных связей с первичными центрами адсорбции воды). Чем больше среднее число водородных связей, приходящихся на одну молекулу воды в адсорбционном слое, и число первичных центров связывания воды, тем термодинамически менее выгодным является десорбция воды под влиянием молекул неполярного адсорбата.

Таким образом, аналогично воде в микропористых углеродных адсорбентах, для мезопористых НУТ имеет место частичная дегидратация материала в присутствии инертного растворителя. Дегидратация происходит даже в том случае, когда водой заполнена относительно малая часть объема пор. Несмотря на то, что энергия связывания воды с поверхностью НУТ значительно выше, чем для других углеродных или углеродсодержащих материалов, а размер пор больше, чем для микропористых углей, адсорбция бензола на углеродной поверхности остается термодинамически более выгодной, чем адсорбция воды. Следовательно, для частично окисленных пористых углеродных материалов, таких как НУТ, с высоким содержанием sp^3-гибридизованных атомов углерода на поверхности, можно ожидать эффективную адсорбцию неполярных углеводородов из водной среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дубинин М.М.* Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей. М.: Военная академия хим. защиты, 1965. 71 с.
2. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
3. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975.
4. *Дубинин М.М., Кутьков В.С., Ларин А.В. и др.* // Адсорбция и адсорбенты / Под ред. М.М. Дубинина, В.В. Серпинского и К.О. Мурдмаа. М.: Наука, 1987. С. 162.
5. *Salame I. I., Bandosz T. J.* // J. Colloid and Interface Sci. 1999. V. 210. P. 367.
6. *Matsumoto A., Zhao J-xin., Tsutsumi K.* // Langmuir. 1997. V. 13. P. 496.
7. *Turov V.V., Gun'ko V.M., Leboda R. et al.* // J. Colloid and Interface Sci. 2002. V. 253. P. 23.
8. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Skubiszewska-Zieba J. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 214. P. 178.
9. *Leboda R., Turov V.V., Tomaszewski W. et al.* // Carbon. 2002. V. 40. P. 389.
10. *Бричка А.В., Приходько Г.П., Бричка С.Я. и др.* // Укр. хим. журн. 2003. Т. 69. № 8. С. 67.
11. *Brichka S.Ya., Prikhod'ko G.P., Sementsov Yu.I. et al.* // Carbon. 2004. V. 40. P. 2581.
12. *Laplaze D., Alvarez L., Guillard T. et al.* // Ibid. 2002. V. 40. P. 1621.
13. *Duclaux L.* // Ibid. 2002. V. 40. P. 1751.
14. *Luzzi D.E., Smith B.W.* // Ibid. 2000. V. 38. P. 1751.
15. *Фенелонов В.П.* Пористый углерод. Новосибирск: Наука, 1995. 518 с.
16. *Leboda R.* // J. Termal Analysis. 1987. V. 32. P. 1435.
17. *Kamegawa K., Yoshida H.* // Carbon. 1997. V. 35. № 5. P. 631.
18. *Brichka S.Ya., Prikhod'ko G.P., Brichka A.V. et al.* // Inorganic Materials. 2004. V. 40. P. 1276.
19. *Туров В.В.* Химия поверхности кремнезема. Т. 1. Киев. 2001. С. 510.
20. *Turov V.V., Leboda R.* // Physics and Chemistry of Carbons. 2000. V. 27. P. 67.
21. *Глушков В.П.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. М.: Наука, 1978.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 695–699

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ МОНО- И ДИСАХАРИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ АМИНИРОВАННОГО КРЕМНЕЗЕМА

© 2006 г. Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

E-mail: ninel-elt@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.03.2005 г.

При 298 K измерены времена удерживания семи моносахаридов – рамнозы, ксилозы, арабинозы, фруктозы, глюкозы, галактозы, маннозы и трех дисахаридов – мальтозы, лактозы и сахарозы на мезопористом аминированном кремнеземе с применением в качестве подвижной фазы смеси ацетонитрила и воды различного состава. Из времен удерживания вычислены константы Генри, коэффициенты распределения и изменения энергии Гельмгольца углеводов в процессе адсорбции. Рассмотрена связь характеристик адсорбции со структурой моно- и дисахаридов. При описании концентрационной зависимости коэффициентов распределения углеводов между поверхностной и объемной фазами обсужден также обменный процесс в адсорбционном слое и объеме раствора.

Жидкостная хроматография открывает большие возможности для изучения межмолекулярных взаимодействий на границе раздела фаз жидкость–твердое тело. В частности, изучение адсорбции углеводов из водных сред на поверхности твердых тел представляет не только теоретический, но и значительный практический интерес. Высокоэффективная жидкостная хроматография благодаря созданию эффективных специфических сорбентов и высокочувствительных детекторов позволяет решить сложную проблему анализа моно- и дисахаридов. Мезопористые кремнеземы с химически модифицированной поверхностью уже нашли применение при проведении анализов моно- и олигосахаридов (см., например, [1–5]). В частности, кремнеземы, обработанные амино-алкил-силанами, широко используются в хроматографических колонках при рутинном анализе углеводов [3, 6–8]. В [5, 7, 9–11] показано, что наиболее эффективное разделение моно- и дисахаридов (по времени анализа, селективности разделения) можно осуществить при использовании в качестве элюента ацетонитрила, содержащего 5–30% воды.

Таким образом, из литературы можно получить сведения о хроматографическом разделении углеводов, однако количественных или полуколичественных характеристик адсорбции не приводится.

В настоящей работе измерены времена удерживания семи моносахаридов и трех дисахаридов в хроматографической колонке, упакованной аминосиликагелем – Силасорб $SiNH_2$, в зависимости от состава элюента – смеси ацетонитрила и воды. Рассчитаны константы адсорбционого равновесия и коэффициенты распределения молекул углеводов между поверхностным и объемным раствором. Концентрационные зависимости адсорбции углеводов описаны в рамках вытеснительной модели. Обсуждено влияние особенностей химического строения молекул углеводов на их элюирование в хроматографической колонке бинарным элюентом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбенты. Адсорбентом служил мезопористый кремнезем Силасорб $SiNH_2$ (Лахема, Чехия). Размер частиц адсорбента 6 мкм, удельная поверхность адсорбента 360 $м^2/г$ и диаметр пор 12 нм.

Вещества и растворители. В качестве растворителей были взяты дважды перегнанная вода и ацетонитрил марки "ч.д.а." (Реахим, Россия), которые использовались без дополнительной обработки. Моносахариды – арабиноза, галактоза, глюкоза, ксилоза, манноза, рамноза, фруктоза и дисахариды – лактоза, мальтоза и сахароза (использовали без дополнительной очистки).

Аппаратура и методика. Хроматографические опыты проводили на установке, собранной из насоса НДП-1 (НТО РАН, С.-Петербург), металлической колонки (250 × 4 мм), заполненной 1.48 г адсорбента, шестиходового крана-дозатора типа "Реодан" с петлей объемом 25 мкл и проточного дифференциального рефрактометрического детектора (НТО РАН) с объемом кюветы 5 мкл. Хроматографические опыты проводили при температуре 298 K. Для хроматографических измерений адсорбции сахаридов готовили 1% растворы сахаридов в водно-ацетонитрильных смесях. Ввод пробы осуществлялся через кран-дозатор калиброванным микрошприцом (Гамильтон, Швей-

Таблица 1. Величины удерживаемых объемов (V_R, мл) и констант Генри (K_H, мкл/м^2) для сахаридов. Растворитель: смесь ацетонитрил–вода; объемная доля воды – 0.10–0.25

Сахарид	V_R	K_H	V_R	K_H	V_R	K_H	V_R	K_H
	0.10		0.15		0.20		0.25	
Рамноза	9.8	17	7.4	11	6.4	8.6	5.6	7.0
Ксилоза	10.6	18.5	7.8	12	6.7	9.5	5.7	7.2
Фруктоза	11.2	20.5	8.1	13	7.5	10	6.3	8.5
Арабиноза	11.8	21.5	8.6	14	7.7	11	6.6	9
Глюкоза	14.6	28	10.6	18	8.4	13	7.7	11
Галактоза	15.4	30	10.9	19	8.7	14	7.6	10
Манноза	15.7	31	11.1	20	9.0	15	8.0	12
Сахароза	19.9	41	13.9	26	11.8	21	10.4	18
Мальтоза	23.8	51	18.9	37	15.7	31	13.8	26
Лактоза	26.0	57	20.3	42	17.0	34	14.5	28

цария). Элюентом служили смеси ацетонитрил–вода различного состава. Расход элюента составлял 1 мл/мин и контролировался с помощью пузырькового расходомера. Для оценки мертвого объема колонки использовали тяжелую воду D_2O.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены значения V_R – удерживаемых объемов углеводов на колонке с аминированным силикагелем и K_H – констант Генри уравнения изотермы адсорбции углеводов [12]. Значения K_H вычисляли по формуле

$$K_H = (V_R - V_0)/A, \quad (1)$$

где V_0 – удерживаемый объем элюента (мертвый объем колонки) и A – площадь поверхности адсорбента в колонке, равная произведению S – удельной поверхности адсорбента на m – массу адсорбента в колонке.

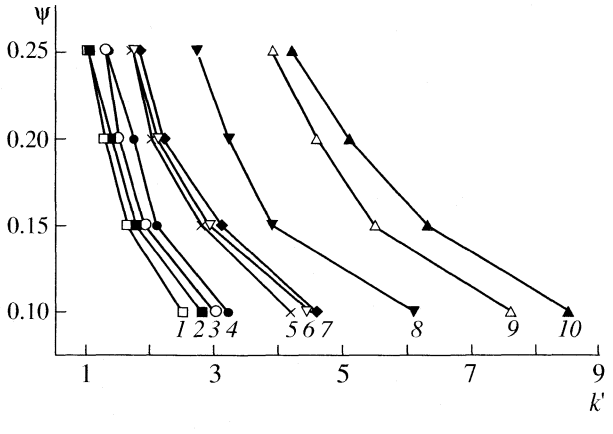


Рис. 1. Эффект увеличения объемной доли воды в ацетонитриле при удерживании сахаридов на аминированном силикагеле; рамноза (*1*), ксилоза (*2*), фруктоза (*3*), арабиноза (*4*), глюкоза (*5*), галактоза (*6*), манноза (*7*), сахароза (*8*), мальтоза (*9*), лактоза (*10*).

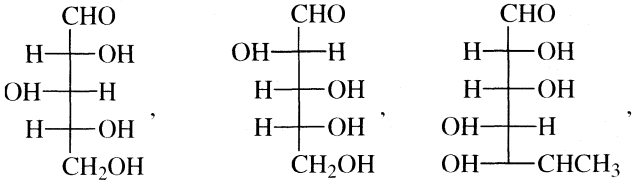
.Рис. 1 демонстрирует изменение значений k' – относительного коэффициента удерживания (коэффициента емкости) углеводов на аминированном кремнеземе при различном содержании ацетонитрила в элюенте. Значения безразмерного параметра удерживания k' вычисляли по формуле

$$k' = (V_R - V_0)/V_0. \quad (2)$$

Анализируя результаты рис. 1 и табл. 1 можно придти к выводу, что моносахариды адсорбируются слабее, чем дисахариды. Данная закономерность подтверждается результатами более ранних работ [5, 13, 14]. Объяснение этой закономерности связано с проявлением неспецифических (универсальных) дисперсионных сил адсорбции. Однако, следует отметить, что наличие различного числа гидроксильных групп в молекулах углеводов также влияет на их адсорбцию. По-видимому, в суммарное удерживание молекул углеводов на поверхности аминированного кремнезема вносят свой вклад взаимодействия различной природы.

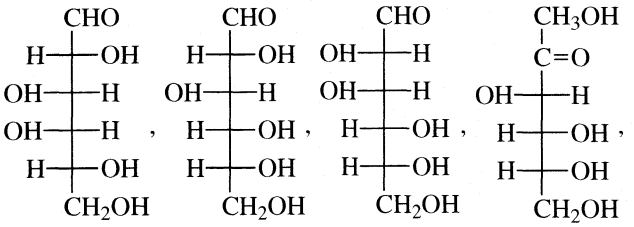
Рассмотрим строение молекул моносахаридов более подробно. Ниже представлены структуры моносахаридов – пентоз и гексоз:

Пентозы:



(*d*-ксилоза) (*d*-арабиноза) (*l*-рамноза)

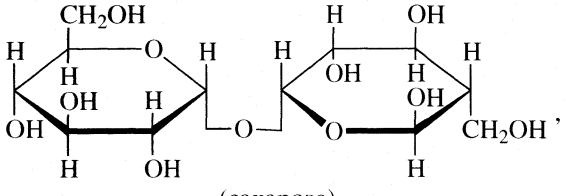
Гексозы:



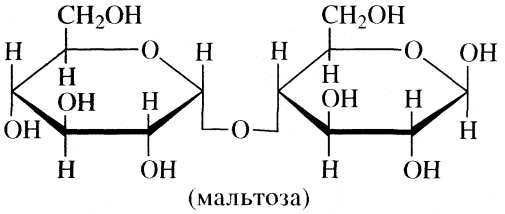
(*d*-галактоза) (*d*-глюкоза) (*d*-манноза) (*d*-фруктоза)

В ряду пентоз более слабое удерживание рамнозы обусловлено, по-видимому, наличием CH_3-группы, препятствующей более плотному "прилипанию" молекулы к поверхности адсорбента. Более сильное удерживание молекулы арабинозы по сравнению с удерживанием ксилозы можно объяснить тем, что ближайшая к альдегидной группе гидроксильная группа мешает более тесному взаимодействию ее с NH_2-группой поверхности адсорбента. Представляет интерес объяснить сравнительно слабое взаимодействие молекулы кето-гексозы – фруктозы. Напрашивается очевидное толкование, что замена альдегидной группы на кетонную способствует такому ослаблению взаимодействия, что молекулы фруктозы выходят из колонки раньше молекул пентозы – арабинозы. Более сильное удерживание маннозы по-видимому, также объясняется открытостью альдегидной группы при взаимодействии с NH_2-группой поверхности адсорбента. На рассмотренных примерах видна специфическая роль индикатора – распознавателя структуры молекул моносахаридов, что приводит к их разделению при элюировании в хроматографической колонке.

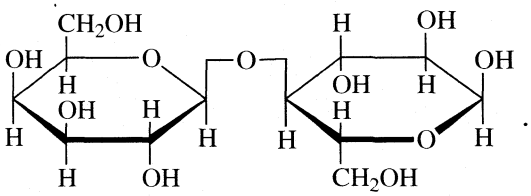
Рассмотрим особенности строения дисахаридов. Ниже изображены молекулы дисахаридов в циклической форме – сахароза (тростниковый сахар), мальтоза (солодовый сахар) и лактоза (молочный сахар):



(сахароза)



(мальтоза)



(лактоза)

По-видимому, взаимодействие сахарозы с NH_2-группами поверхности кремнезема оказывается слабее из-за близости лактонного кислорода к мостиковому кислороду. Более сильное взаимодействие с адсорбентом проявляет лактоза из-за *транс*-положения CH_2OH-группы, благоприятствующего более тесному взаимодействию ее с NH_2-группами модифицированной поверхности кремнезема. Вероятно и другие особенности и различия структуры молекул дисахаридов могут влиять на энергию адсорбционного взаимодействия. Известно также, что молекулы моно- и дисахаридов могут принимать различные таутомерные формы в объемном водном растворе при изменении различных факторов [15]. По-видимому, структура молекул сахаридов также изменяется под действием адсорбционных сил.

Для описания зависимости удерживания молекул углеводов было применено уравнение вытеснительной (или обменной) адсорбции [16, 17]. Выражение для K – константы адсорбционного равновесия имеет следующий вид:

$$K = \frac{[A_a]}{[A]} \frac{\Psi_1^n (1-\Psi_1)^{1-n}}{\Psi_{1,a}^n (1-\Psi_{1,a})^{1-n}}, \qquad (3)$$

где $[A_a]$ и $[A]$ – активности углевода в поверхностном и объемном растворах, Ψ_1 и $\Psi_{1,a}$ – объемные доли компонента 1 (вода) в объемном и поверхностном растворах, соответственно, n – стехиометрический коэффициент, показывающий какая доля адсорбционного объема, занятого компонентом 1, вытесняется с поверхности сорбента адсорбируемыми молекулами углевода. При $n = 1$ с поверхности сорбента вытесняются только молекулы воды, а при $n = 0.5$ молекулы углевода вытесняют из адсорбционного раствора молекулы воды и ацетонитрила в равных объемных долях. Тогда из (3) следует, что

$$\lg K_p = \lg K + \lg \Psi_{1,a} + (1-n)\lg(1-\Psi_{1,a}) - \\ - n\lg\Psi_1 - (1-n)\lg(1-\Psi_1), \qquad (4)$$

где $K_p = [A_a]/[A]$ – коэффициент распределения молекул углевода между поверхностной и объемной фазами. Принимаем, что для изученного интервала содержания воды в объемном растворе (0.1–0.3), поверхностный раствор имеет постоянный состав. Это значит, что

$$\Psi_{1,a}^n (1-\Psi_{1,a})^{1-n} = K_1. \qquad (5)$$

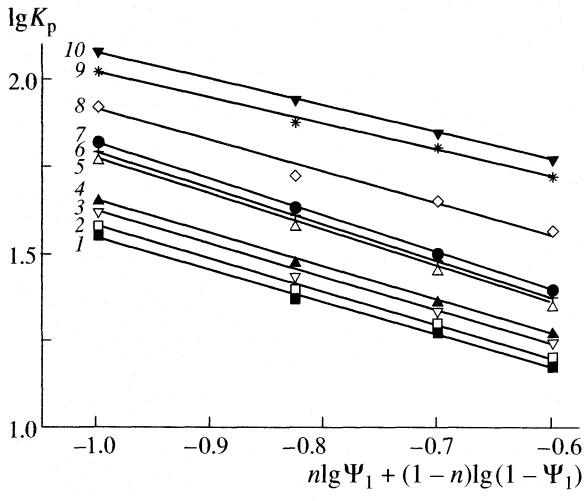


Рис. 2. Зависимость $\lg K_p$ для сахаридов при адсорбции из смесей ацетонитрил–вода аминированным силикагелем от содержания воды в ацетонитриле. Проверка применимости уравнения (6). Обозначения см. рис. 1.

В этом случае уравнение (4) принимает более упрощенный вид

$$\lg K_p = \lg K + \lg K_1 - n\lg\Psi_1 - (1-n)\lg(1-\Psi_1). \quad (6)$$

Это уравнение было применено нами для описания зависимости коэффициентов распределения от состава элюента (рис. 4) и вычисления коэффициента n – объемной доли компонента 1, вытесняемого молекулами углевода из поверхностного раствора. Величины K_p вычисляли при допущении об образовании в хроматографическом процессе адсорбционного монослоя молекул элюента постоянной толщины – t, выразив K_H и t в нм [16]

$$K_p = K_H/t + 1. \quad (7)$$

Из величин K_p были рассчитаны значения ΔF – изменение энергии Гельмгольца углеводов в адсорбционном процессе при вытеснении из поверхностного (адсорбционного) раствора адсорбированных молекул воды и ацетонитрила. Вычисленные величины ΔF указывают на то, что при взаимодействии молекул сахаридов с аминированной поверхнстью кремнезема образуются адсорбционные комплексы (поверхностные субмолекулярные соединения [18]) с прочными связями, превышающими энергию водородной связи –OH···NH_2–. Найденные значения n (табл. 2) указывают на то, что при адсорбции моносахаридов из водно-ацетонитрильных растворов в области $0.1 < \Psi < 0.3$ из адсорбционного раствора в основном вытесняются молекулы воды (или их ассоциаты). Адсорбция дисахаридов, по-видимому, сопровождается также частичной десорбцией из адсорбционного слоя молекул ацетонитрила.

Таким образом, молекулярное строение моно- и дисахаридов оказывает существенное влияние на их адсорбцию и хроматографическое разделение их смесей с применением аминированного кремнезема в качестве сорбента. Функциональные NH_2-группы поверхности модифицированного кремнезема по разному взаимодействуют с углеводами в зависимости от структуры молекул углевода, как бы распознают особенности этой структуры и образуют супрамолекулярные поверхностные соединения с различной энергией связи.

Уравнение изотермы вытеснительной адсорбции применимо для полуколичественной оценки процесса взаимообмена в хроматографической колонке. Следует подчеркнуть, что для количественного описания адсорбционного процесса в таких весьма сложных системах необходимы дополнительные квантово-химические расчеты.

Таблица 2. Значения K_p, ΔF (кДж/моль) и n для сахаридов при адсорбции из водно-ацетонитрильных растворов на аминированном силикагеле; объемная доля воды – 0.10–0.25

Сахарид	K_p	$-\Delta F$	K_p	$-\Delta F$	K_p	$-\Delta F$	K_p	$-\Delta F$	n
	0.10		0.15		0.20		0.25		
Рамноза	35	8.8	23	7.8	18	7.2	14	6.7	0.93
Ксилоза	38	9.0	35	8.0	20	7.4	15	6.8	0.97
Фруктоза	42	9.2	27	8.2	22	7.6	18	7.1	0.93
Арабиноза	44	9.4	29	8.8	23	7.7	19	7.2	0.96
Глюкоза	59	10.1	38	9.6	28	8.3	23	7.8	1.02
Галактоза	62	9.8	40	9.1	30	8.4	22	7.6	1.04
Манноза	64	10.3	42	9.2	31	8.5	25	7.9	1.04
Сахароза	83	10.9	53	9.8	44	9.4	37	8.9	0.90
Мальтоза	104	11.5	75	10.7	63	10.2	53	9.7	0.79
Лактоза	115	11.8	86	11.0	69	10.4	59	9.9	0.81

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Unger K.K.* // J. Chromatogr. Libr. 1979. V. 16. P. 23.
2. *Rabel E.M.* // J. Chromatogr. Sci. 1980. V. 18. P. 394.
3. *Majors R.E.* // Ibid. 1980. V. 18. P. 488.
4. *Karlesky D., Shelly D.C., Warner I.* // Anal. Chem. 1981. V. 53. P. 2146.
5. *Arigama S., Nakashima K., Yamada K.* // J. Chromatogr. 1992. V. 626. P. 266.
6. *Rajakyla E.* // Ibid. 1986. V. 353. P. 1.
7. *Wonnacott D.M., Patton E.V.* // Ibid. 1987. V. 103. P. 103.
8. *Porsch B., Kratka J.* // Ibid. 1991. V. 543. P. 1.
9. *Robards K., Whitelaw M.* // Ibid. 1986. V. 373. P. 81.
10. *Wan Q.H.* // Ibid. 1995. V. 697. P. 213.
11. *Guile G.R., Rudd P.M., Wing D.R., Prime S.B.* // Anal. Biochem. 1996. V. 240. P. 210.
12. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
13. *Alpert A.J., Shukle M.* // J. Chromatogr. 1994. V. 678. P. 191.
14. *Churms S.C.* // Chromatogr. Libr. 1995. V. 58. P. 103.
15. *Чичибабин А.Е.* Основные начала органической химии. М.: Госхимиздат, 1953. Т. 1. 531 с.
16. *Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. № 5. С. 915.
17. *Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.* // Там же. 2003. Т. 77. № 11. С. 2041.
18. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепция и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. С. 27.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 700–703

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.67:541.183

ВЛИЯНИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦЕНТРОВ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНАТА БАРИЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦИАНОВОГО ЭФИРА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© 2006 г. С. А. Алексеев*, В. Г. Корсаков*, М. М. Сычев*, О. В. Лихачева*, А. Г. Родионов, Л. Л. Еженкова****

**Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)*
E-mail: aleksergey@rambler.ru
***ОНПО "Пластполимер", Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 19.04.2005 г.

Установлено изменение величины поверхности и состава донорно-акцепторных центров при модифицировании дисперсного $BaTiO_3$ путем гидратации и термообработки. На основе модифицированного титаната бария и цианового эфира поливинилового спирта получены пленочные композиты с диэлектрической проницаемостью до 180. С использованием термодинамической модели установлено соотношение между функциональным составом поверхности, размером частиц модифицированного титаната бария и диэлектрической проницаемостью пленочных композитов, позволяющее прогнозировать влияние модифицирования на электрофизические свойства наполненных полимерных материалов.

Диэлектрические свойства полимерных композитов определяются химическим составом, конфигурацией и конформациями макромолекул, набором надмолекулярных структур и типом распределения диэлектрического наполнителя (статистическим или матричным). При этом образующаяся структура зависит от соотношения энергий взаимодействия полимер/полимер, полимер/наполнитель, наполнитель/наполнитель и соотношения размеров частиц наполнителя и надмолекулярных структур полимера [1–3]. Матричная структура образуется в случае, когда преобладает взаимодействие полимер/наполнитель, а статистическая – когда преобладает взаимодействие наполнитель/наполнитель. Поэтому структура и свойства композитов зависят от типа и содержания активных центров (функциональных групп) на поверхности частиц наполнителя. В [4] установлено влияние изменения донорно-акцепторных свойств поверхности сегнетокерамики в процессе диспергирования в водных суспензиях на характеристики латексных диэлектрических композитов. В работе [5] показано, что повышенное содержание донорно-акцепторных центров на поверхности дисперсных диэлектриков (титанат бария, сегнетокерамика ВС-1) способствует более интенсивному структурообразованию в пастах-суспензиях на основе растворов каучука СКН-40 и акриловоамидной смолы АС и более высокому значению диэлектрической проницаемости композитов на их основе.

Количественные соотношения, связывающие размер частиц и функциональный состав поверхности диэлектрика, могут быть получены на основе термодинамической модели композита [3]. Для определения таких соотношений нами исследованы композиты на основе высокополярного полимера (цианового эфира поливинилового спирта) и дисперсного титаната бария, причем для регулирования состава донорно-акцепторных центров титанат бария модифицировался путем гидратации и термообработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали поверхностные свойства дисперсного титаната бария (ТУ 09-3963-75) с диэлектрической проницаемостью 1600. Для исследования влияния гидратации на функциональный состав поверхности титанат бария выдерживали в дистиллированной воде в течение от 2 до 72 ч и высушивали при 100 °С. Образец, гидратированный в течение 72 ч, также подвергали термообработке при температурах от 250 до 900°С. Методом адсорбции кислотно-основных (гамметовских) индикаторов со спектрофотометрической регистрацией определяли функцию распределения донорно-акцепторных центров $q_{pK_a} = f(pK_a)$ (спектр РЦА [6, 7]) в интервале pK_a от –4.4 до 12.8 (где q_{pK_a} – содержание активных центров, эквивалентное количеству адсорбированного индикатора определенной кислотной силы (pK_a)). Льюисовские основные центры соответствуют интервалу pK_a от –4.4 до 0, бренстедовские кислотные – от 0 до 7 и бренстедовские основные от 7 до 12.8.

Функцию кислотности поверхности определяли по формуле $H_0 = \Sigma pK_a q_{pK_a} / \Sigma q_{pK_a}$, где Σq_{pK_a} – суммарное содержание центров всех типов. Удельную поверхность ($S_{уд}$) титаната бария измеряли по методу низкотемпературной адсорбции воздуха [8].

Цианový эфир поливинилового спирта (ЦЭПС) с диэлектрической проницаемостью 23 получен цианэтилированием ПВС [9]. Приготавливали пасты-суспензии титаната бария в растворе цианового эфира поливинилового спирта в смеси диметилформамида и монометилового эфира этиленгликоля. Пленочные композиты на основе модифицированных образцов титаната бария толщиной 30...35 мкм изготавливали методом трафаретной печати [10]. Содержание титаната бария в композите составляло 40 об. %. Диэлектрическую проницаемость пленок определяли с использованием моста переменного тока Р5010 в соответствии с ГОСТ 6433.4-71.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По дифференциальным распределениям центров адсорбции в координатах $q_{pK_a}(pK_a)$ (рис. 1) видно, что на поверхности исходного титаната бария преобладают льюисовские основные центры (pK_a = –4.4 и –0.3), образованные двухэлектронными орбиталями атома кислорода (вероятно, группы ≡Ba–O:), и бренстедовские кислотные центры (pK_a = 1.3, 2.5), формирующиеся в результате разрыва связи в структуре –Ba–O–Ti = O и образования групп ≡Ti–OH [6].

При гидратации в наибольшей степени изменяется содержание льюисовских основных центров в результате гидролитической адсорбции воды. Через 72 ч их содержание падает с 225 до 0.27 мкмоль/м^2. Снижается также содержание бренстедовских кислотных центров (pK_a = 1.3 – в 8 раз, pK_a = 2.5 – в 14 раз), а содержание нейтральных бренстедовских центров с pK_a = 7.3 увеличивается. В результате этих изменений гамметовская кислотность H_0 возрастает от –1.6 до 6.3.

Эти изменения сопровождаются уменьшением размера частиц титаната бария и соответственно возрастанием удельной поверхности (табл. 1). Однако, как следует из таблицы, количество активных

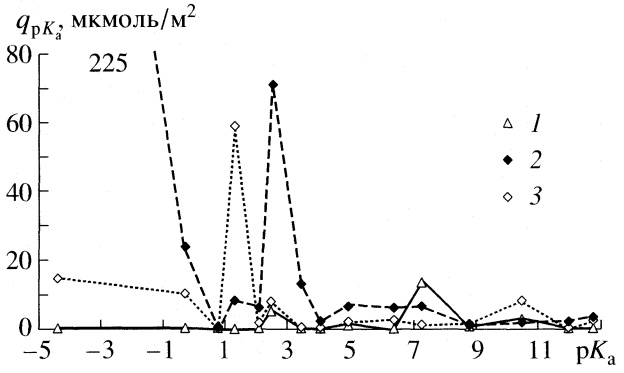


Рис. 1. Распределение центров адсорбции на поверхности исходного $BaTiO_3$ (*1*), после гидратации в течение 72 ч (*2*) и термообработки при 900°C (*3*).

центров, приходящихся на единицу поверхности, существенно уменьшается: с 410 до 28 мкмоль/м^2. Это свидетельствует о том, что происходит не только разрушение агрегатов, но и частичное растворение поверхностного слоя титаната бария, сопровождающееся изменением химического состава (аналитическими методами в растворе обнаруживаются следовые количества Ba^{2+}, а pH водной вытяжки изменяется от 7.3 до 8.2). В результате удаляется высокодефектный поверхностный слой материала и концентрация поверхностных дефектов снижается. Поскольку активные центры поверхности связаны с дефектами кристаллической структуры твердых веществ [11], то общее содержание центров монотонно снижается.

После термообработки (табл. 1) суммарное содержание центров увеличивается в основном в результате роста содержания льюисовских основных и бренстедовских кислотных центров. Количество центров с pK_a = 1.3 после термообработки увеличивается в 50 раз по сравнению с гидратированным образцом и в 7 раз по сравнению с исходным, а нейтральных центров (pK_a = 7.3) падает практически до нуля в результате их превращения в льюисовские основные и бренстедовские кислотные центры (pK_a = 1.3, 2.5). Содержание бренстедовских основных центров (pK_a = 8.8...12.8), которые соответствуют группам –Ba–OH [6], по мере увеличения температуры обработки падает (от 16.1 мкмоль/м^2 при 250°C – до 12.3 при 900°C) в

Таблица 1. Свойства исходного и модифицированного титаната бария

Параметр	Исходный $BaTiO_3$	Время гидратации, ч			Термообработка,°C			
		2	24	72	250	400	600	900
H_0	–1.6	3.1	5.5	6.3	4.2	3	2.1	1.8
Σq_{pKa}, мкмоль/м^2	410	221	38	28	64	78	92	113
$d_{ср}$, мкм	5.4	2.7	1.3	1.1	1.7	2.6	3.2	9.0
$S_{уд}$, м^2/г	0.25	0.43	0.84	0.98	0.64	0.46	0.34	0.18

Таблица 2. Коэффициенты корреляции между содержанием активных центров и $S_{уд}$

Интервал pK_a	Гидратация	Термообработка	Функциональная группа [7]
–4...0	–0.780	–0.960	AO:
0...7.3	–0.847	–0.999	AO–H
8.8...12.8	–0.761	0.933	A–OH | H

Обозначения: A – остов (кристаллическая решетка) титаната бария.

результате их превращения в льюисовские центры с $pK_a = -4.4...-0.3$. Вследствие этих превращений при термообработке гидратированного титаната бария содержание льюисовских основных центров $pK_a = -4.4$ возрастает с 4.2 до 14.4, хотя исходное содержание в 225 мкмоль/м^2 не достигается из-за изменения химического состава поверхности при гидратации. В результате функция кислотности H_0 снижается с 6.3 для гидратированного образца до 1.8 для термобработанного при 900°C, хотя и не достигает значения –1.6 для исходного титаната бария.

Для гидратированных образцов наблюдается обратная корреляция между содержанием центров во всех интервалах pK_a и удельной поверхностью (табл. 2). Отсюда следует, что образцы титаната бария с различным временем контакта с водой образуют изоструктурный ряд твердых соединений с однотипным остовом и переменным содержанием однотипных функциональных групп. В пределах таких рядов обычно наблюдаются хорошие корреляции между реакционной способностью, физико-химическими и геометрическими характеристиками [12, 13] твердых тел.

Для термообработанных образцов титаната бария имеется существенное отличие – содержание центров в интервале $pK_a = 8.8...12.8$ имеет положительную, а не отрицательную (как для гидратированных образцов) корреляцию с величиной удельной поверхности (табл. 2). Можно предположить, что эти образцы образуют ряд твердых соединений, химический состав поверхности которых зависит от температуры обработки. Из литературы известно, что при термообработке титаната бария в интервале температур до 900°C происходит термическое разложение карбоната бария с удалением CO_2 [14]. При этом поверхность обогащается катионами бария, а соответственно и бренстедовскими основными центрами – Ba–OH.

Полученные данные позволили установить влияние величины поверхности и состава функциональных групп титаната бария на структуру и диэлектрическую проницаемость композитов. Исследование пленочных композитов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показало (рис. 2), что распределение частиц титаната бария в полимерной матрице изменяется в зависимости от способа модифицирования. На микрофотографиях хорошо видны агрегаты частиц в исходном титанате бария, а рассчитанный по адсорбционным данным эквивалентный диаметр частиц составляет 5.4 мкм. После гидратирования агрегаты разрушаются до первичных частиц, а эквивалентный диаметр уменьшается до 1 мкм. При термообработке частицы начинают реагрегироваться, а эквивалентный диаметр увеличивается до 3.6 мкм. Хорошее распределение наполнителя в полимере позволяет сопоставить поверхностные свойства наполнителей с диэлектрической проницаемостью полимерных композитов.

В соответствии с термодинамической моделью композита [3] изменение энергии Гиббса полимера на поверхности частиц наполнителя ΔG_K определяется следующим соотношением:

$$\Delta G_K \sim -\sigma_n^\circ S_{уд}^2 / k, \qquad (1)$$

где σ_n° – величина поверхностной энергии, Дж/м^2; k – величина, характеризующая распределение потенциального поля наполнителя в полимере в соответствии с уравнением

$$\sigma_n = \sigma_n^\circ \exp(-kR_m), \qquad (2)$$

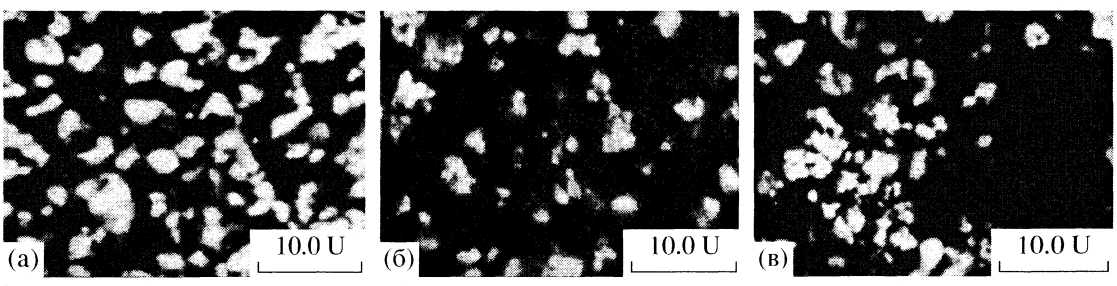


Рис. 2. Микрофотографии композитов на основе исходного и модифицированного титаната бария в ЦЭПС: а – исходный титанат бария, б – гидратированный титанат бария, в – термообработанный титанат бария ×3000.

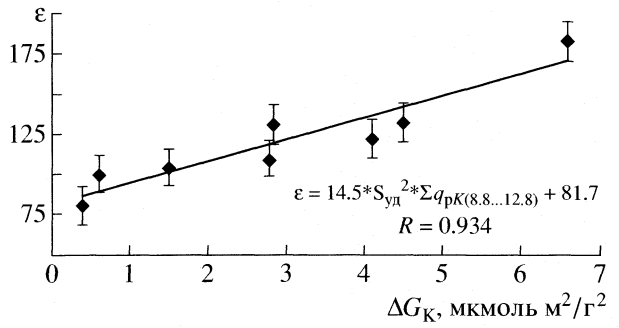


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости композита от энергии Гиббса взаимодействия полимер/наполнитель; $\Delta G_K \sim S_{уд}^2 \Sigma q_{pK(8.8...12.8)}$.

где kR_m – толщина межфазного слоя, R_m – размер элемента надмолекулярной структуры полимера.

Из уравнения (1) следует, что изменение энергии Гиббса полимера прямо пропорционально квадрату удельной поверхности и величине поверхностной энергии наполнителя. Изменение энергии Гиббса полимера в свою очередь приводит к его ориентации в межфазном слое и увеличению диэлектрической проницаемости. Величина ΔG_K определяется интенсивностью взаимодействия на границе раздела полимер/наполнитель и зависит от содержания на поверхности наполнителя активных центров (функциональных групп), взаимодействующих с полимером.

ЦЭПС содержит нитрильные, гидроксильные и ацетатные группы, которые могут активно взаимодействовать с основными бренстедовскими центрами на поверхности титаната бария. Тогда их концентрацию можно использовать в качестве меры интенсивности взаимодействия полимер/наполнитель в уравнении (1) вместо величины σ_n°. Данный вывод подтверждается зависимостью, приведенной на рис. 3. Диэлектрическая проницаемость композитов, наполненных всеми без исключения модифицированными образцами титаната бария, хорошо коррелирует с произведением квадрата удельной поверхности на суммарное содержание бренстедовских основных центров $\Sigma q_{pK(8.8...12.8)}$. Наблюдаемая корреляция хорошо описывается следующим соотношением:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + A S_{уд}^2 \Sigma q_{pK(8.8...12.8)}. \quad (3)$$

Можно дать следующую интерпретацию коэффициентам указанного соотношения ε_0 и A. Поскольку полимерные композиты содержат 40 об. % наполнителя, то удельная поверхность не может быть равна нулю. Поэтому величину $\varepsilon_0 \cong 82$, полученную экстраполяцией к нулевому значению абсциссы, можно считать диэлектрической постоянной композита при отсутствии взаимодействия между полимером и твердой поверхностью, т.е. в отсутствие на поверхности наполнителя бренстедовских основных центров ($\Sigma q_{pK(8.8...12.8)} = 0$). Коэффициент A характеризует толщину межфазного слоя и определяется свойствами полимера. Чем больше величина A, тем большая доля полимера в композите переходит в межфазный слой и, соответственно, тем сильнее меняются свойства композита в целом.

Таким образом, на примере диэлектрических свойств композитов на основе титаната бария и цианового эфира поливинилового спирта показана эффективность применения термодинамической модели для прогнозирования электрофизических свойств наполненных полимерных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сажин Б.И.* Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1986. 224 с.
2. *Todda M.G., Shi F.G.* // J. Applied Physics. 2003. V. 94. № 7. P. 4551.
3. *Корсаков В.Г.* Прогнозирование свойств материалов. Л.: РТП ЛТИ, 1988. 92 с.
4. *Sychov M.M., Cheremisina O.A., Korsakov V.G. et al.* Study of surface donor-acceptor active centers distributions during ceramics ball milling. Abstract Book of 103 American Ceramic Soc. Ann. Meeting, ACerS, Indianapolis, 2001. P. 26.
5. *Сычев М.М.* Направленное регулирование свойств композиционных макроструктур для электролюминесцентных источников света: Автореф. дис... канд. хим. наук. СПб.: СПбГТИ, 1998. 20 с.
6. *Черемисина О.А., Сычев М.М., Мякин С.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1625.
7. *Нечипоренко А.П., Корсаков В.Г., Цветкова М.Н., Черемисина О.А.* Кислотно-основные свойства поверхности твердых веществ. Метод. указания. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2003. 11 с.
8. *Малков А.А., Тимофеев А.В.* Определение удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции воздуха. Метод. указания. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2004. 17 с.
9. *Rodionov A.G., Ejenkova L.L., Sychov M.M. et al.* Binder for High Brightness Electroluminescent Panels. Proceedings of Advanced Display Technologies Symposium, August 2003, Korolyov. P. 75.
10. *Куприянов В.Д., Степанова Н.А., Лейко В.В.* // Тез. докл. Межд. конф. по люминесценции. М.: Изд. ФИАН, 1994. С. 93.
11. *Sychov M.M., Mjakin S.V., Nakanishi Y. et al.* Study of active surface centers in electroluminescent ZnS : Cu, Cl phosphors. Appl. Surf. Sci. 2005. V. 244(1–4). P. 461.
12. *Алесковский В.Б.* Химия твердых веществ. М.: Высш. школа, 1978. 255 с.
13. *Алесковский В.Б., Корсаков В.Г.* Физико-химические основы рационального выбора активных металлов. Л.: 1980. 52 с.
14. *Song Wei Lu, Burtrand I. Lee, Larry A.* Carbonation of barium titanate powders studied by FT-IR technique. Materials Letters. 2000. V. 43. P. 102.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 704–708

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.54

МЕТОД ОТНОСИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА УДЕРЖИВАНИЯ В ВЭЖХ. СОПОСТАВЛЕНИЕ ИНКРЕМЕНТНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ

© 2006 г. В. И. Дейнека

Белгородский государственный университет
E-mail: deyneka@belgtts.ru

Поступила в редакцию 19.04.2005 г.

Показано, что влияние остаточных силанольных групп обращенно-фазовых сорбентов, не должно изменять линейность в координатах метода относительного анализа удерживания пар веществ при отсутствии специфических внутримолекулярных взаимодействий. Экспериментально (на основе анализа удерживания эфиров замещенных бензойных кислот) подтверждена справедливость предложенного ранее нового подхода к анализу селективности разделения веществ. Приведено обоснование возможности переноса межинкрементных соотношений на системы из трех различных веществ.

В работах [1, 2] на основе экспериментальных данных были изложены основные принципы относительного анализа удерживания веществ в условиях обращенно-фазовой хроматографии. В частности, на основе стандартного подхода (исследования зависимости удерживания веществ в координатах $\lg k\,(i)$ – функция состава подвижной фазы) показано, что сопоставление инкрементов $\Delta(\text{A} \longrightarrow \text{A}^*) = \lg k\,(\text{A}^*) - \lg k\,(\text{A})$ при заданном составе подвижной фазы ошибочно, поскольку зависимости для групп гомологов, построенные на различных основах, должны пересекаться (и пересекаются) в точках с различными значениями абсцисс, но с одинаковыми значениями ординат ($\lg k_0 = \lg\varphi$, где φ – фазовое соотношение используемой колонки).

Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое обоснование способа сопоставления инкрементных зависимостей в методе относительного анализа удерживания.

Известно, что в обращенно-фазовой хроматографии удерживание веществ зависит, в том числе, и от остаточных силанольных групп и от типа модификации сорбента (end-capping или embedding) [3]. По этой причине характер относительного удерживания пар веществ в нормально-фазовой хроматографии также представляет интерес. Очевидно, что часто хорошо соблюдаемая линейность в зависимости факторов удерживания веществ от какой-либо функции концентрации [4], приводит к линейности и в относительном удерживании. Это подтверждается пересчетом данных, представленных в работе [5], рис. 1, где использованы только данные с факторами емкости больше единицы, поскольку при меньших значениях k погрешности в определении мертвого времени могут существенно исказить результаты [1]. В работе [6] представлены данные по удерживанию в условиях нормально-фазовой хроматографии сложных диолов – полупродуктов синтеза витамина А, причем найдено, что в подвижных фазах системы гексан – диэтиловый эфир – 2-пропанол нет линейности в удерживании $\lg k\,(i)$ от концентрации диэтилового эфира при постоянной концентрации 2-пропанола. Однако, как нетрудно убедиться пересчетом представленных данных, в координатах метода относительного анализа удерживания линейность соблюдается для всех пар, кроме пар, включающих один из диолов, склонный к образованию внутримолекулярных водородных связей. По этой причине вклад остаточных силанольных групп в суммарное удержи-

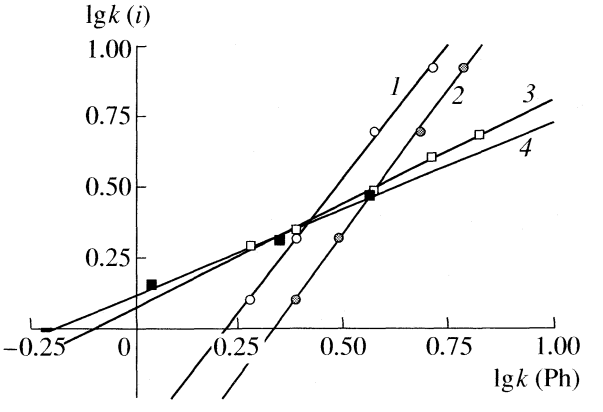


Рис. 1. Относительное удерживание веществ относительно фенола (Ph) в условиях нормально-фазовой хроматографии: сорбент – Силасорб 600, подвижные фазы *н*-гексан – А; *1* – *i* = эвгенол, А – этилацетат; *2* – *i* = эвгенол, А – диоксан; *3* – *i* = 2-нафтол, А – этилацетат; *4* – *i* = 2-нафтол, А – 2-пропанол.

вание веществ в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ не должен изменять линейность в координатах метода относительного анализа удерживания при отсутствии специфических внутримолекулярных взаимодействий.

Метод исследования удерживания в относительных координатах, вероятно, может быть полезен и при анализе хроматографического поведения оптических изомеров. Например, в [7] приведены данные по разделению (1*R*,3*S*)-, (1*S*,3*S*)-, (1*R*,3*R*)- и (1*R*,3*R*)-изомеров 1-(3-пивалоилоксиметил-1,3-дигидробензо[c]фуран-1-ил)урацила (I) на колонке Chiralpak AS в элюентах гексан – спирт (этанол и 2-пропанол). При исследовании относительного удерживания в виде логарифмов факторов емкости (1*S*,3*R*)-I и (1*R*,3*S*)-I относительно (1*R*,3*S*)-I и (1*S*,3*S*)-I соответственно (рис. 2), получена линейная зависимость, общая для трех из четырех случаев; т.е. влияние типа спирта ограничивается только изменением липофильности подвижной фазы. Отклонение характера относительного удерживания в четвертом случае – для пары (1*R*,3*S*)-I и (1*S*,3*S*)-I в элюентах с добавками 2-пропанола, может быть интерпретировано как свидетельство о специфической сольватации одного из изомеров указанной пары 2-пропанолом.

Как указывалось в [2], селективность разделения целесообразно оценивать не по отношению ($\alpha = k(A')/k(A)$) факторов удерживания двух веществ и не по разности логарифмов факторов их удерживания (т.е. по инкрементам, $\Delta(A \longrightarrow A') = \lg k(A') - \lg k(A)$) при заданном составе подвижной фазы. Различие в координатах точек пересечения ("нулевых" точек) зависимостей для гомологов, построенных на различных основах, диктует иной подход, основанный на методе относительного анализа удерживания.

Для реперного вещества (A) конкретного ряда гомологов с координатами "нулевой" точки (x_i, y_0) удерживание как функция состава подвижной фазы (x) записывается уравнением:

$$\lg k(A) = S(A)x - S(A)x_A + y_0, \qquad (1)$$

а для n-го гомолога:

$$\lg k(A_n) = (S(A) + n\delta)x - (S(A) + n\delta)x_A + y_0, \qquad (2)$$

где $S(A)$ – тангенс угла наклона линии стандартного вещества, δ – изменение тангенса наклона при введении метиленовой группы, n – количество введенных метиленовых групп в гомологе A_n.

После преобразований получаем выражение для относительного изменения инкрементов:

$$\Delta(A \longrightarrow A_1) = \frac{\delta}{S(A)}\lg k(A) - \frac{\delta}{S(A)}y_0. \qquad (3)$$

Для пары гомологов (B и B_1), построенных на иной структурной основе в тех же координатах

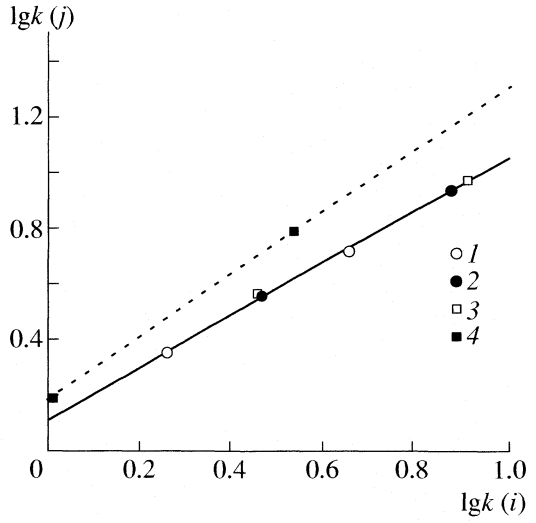


Рис. 2. Относительное удерживание изомеров 1-(3-пивалоилоксиметил-1,3-дигидробензо[c]фуран-1-ил)урацила: колонка – Chiralpak AS, подвижные фазы: гексан–этанол (*1* и *2*) и гексан-2-пропанол (*3* и *4*); изомеры *i* и *j*: 1*R*,3*R* и 1*R*,3*S* – *1* и *3*; и 1*S*,3*S* и 1*R*,3*S* – *2* и *4* соответственно.

(относительно $\lg k(A)$) с другими координатами "нулевой" точки (x_B, y_0) после аналогичных преобразований получается другая зависимость:

$$\Delta(B \longrightarrow B_1) = \frac{\delta}{S(A)}\lg k(A) - \frac{\delta}{S(A)}y_0 + \delta(x_A - x_B). \qquad (4)$$

Экспериментально установлено, что в обращенно-фазовой хроматографии изменение состава водно-органических подвижных фаз сопровождается изменением количества органического компонента, аккумулированного стационарной фазой [8]. Следовательно, в неподвижной фазе стандартные вещества с различной гидрофобностью по-разному сольватируются накопленным органическим компонентом бинарной неподвижной фазы (содержащей кроме модификатора привитые алкильные радикалы), смещая "нулевую" точку по концентрационной оси. Это приводит к появлению дополнительного члена в уравнении (4) по сравнению с (3). Равенство углов наклона в этих уравнениях подтверждает толкование параметров известного уравнения Мураками [9]:

$$\lg k(A) = p - q\lg c(mp), \qquad (5)$$

поскольку при переходе от одного гомолога к другому различие в количестве высвобождаемых молекул модификатора (различие в множителях q перед концентрацией органического модификатора подвижной фазы, $c(mp)$) должно быть одинаковым вне зависимости от начального угла наклона.

На рис. 3 представлена карта разделения метиловых и этиловых эфиров замещенных бензой-

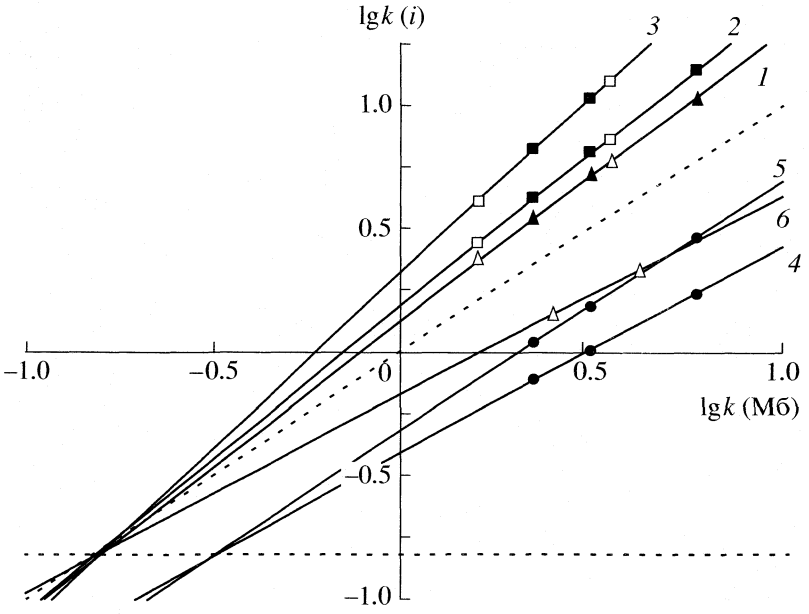


Рис. 3. Параметры удерживания замещенных метил- и этилбензоатов относительно метилбензоата (Мб): сорбент – Диасфер-110-С18, элюенты системы ацетонитрил – вода; *1* – i = этилбензоат; *2* – i = метил(*мета*-хлор)бензоат; *3* – i = этил(*мета*-хлор)бензоат; *4* – i = метил(*пара*-гидрокси)бензоат; *5* – i = этил(*пара*-гидрокси)бензоат; *6* – бутилбензоат относительно гексилбензоата.

ных кислот, в которых влияние заместителей ароматического кольца на химические свойства метильных и этильных заместителей нивелировано (по аддитивным моделям ЯМР-^{1}H спектроскопии) в элюентах системы ацетонитрил – вода на колонках с С18-фазой. Для эфиров бензойной и *m*-хлорбензойной кислот "нулевые" точки практически совпадают. Поэтому при каждом конкретном составе подвижной фазы эти инкременты должны быть и действительно являются примерно равными. При этих же составах подвижных фаз аналогичные инкременты для метилового и этилового эфиров *p*-гидроксибензойной кислоты оказываются существенно меньше, но это различие практически исчезает при сопоставлении изменений тангенсов углов наклона зависимостей δ(Me ⟶ Et) (0.170, 0.176 и 0.173). Очевидно, что нулевая точка должна быть одной и той же вне зависимости от вещества, принятого за стандартное из ряда гомологов, поэтому точка пересечения зависимости для бутилбензоата относительно гексилбензоата совпадает с точкой пересечения для зависимости удерживания этилбензоата относительно метилбензоата. На рис. 3 нанесены также точки, полученные для С8-фазы. Следовательно, в относительных координатах различий в поведении эфиров бензойной и *m*-хлорбензойной кислот на обеих фазах нет в пределах точности эксперимента (около 0.003 единиц для lg$k$ (i)), в то время как при стандартном подходе к оценке метиленовой селективности получается набор трудно систематизируемых результатов [10, 11].

Рассмотренные выше закономерности относятся к исследованию относительного удерживания гомологов. При переходе к "псевдогомологам", т.е. группам веществ, различие строения между которыми состоит в введении других (а не CH_2-групп) в структуру стандартного соединения, анализ проводить сложнее, поскольку соответствующие зависимости не обязаны пересекаться в одной, тем более в "нулевой" точке. Однако метод анализа относительного удерживания и в этом случае позволяет проводить сравнение.

На графике lg$k$ (A) от (линеаризованной [2]) функции концентрации прямая линия пересекает ось x (что соответствует нулевому содержанию органического модификатора как в подвижной, так и в неподвижной фазах) в точке (0, y_A) с наклоном прямой S(A):

$$\lg k\,(\mathrm{A}) = S(\mathrm{A})x + y_\mathrm{A}. \qquad (6)$$

При изменении состава вещества А в ряду А ⟶ А* изменится и угол наклона (на δ*) и положение точки пересечения оси x (0, y_A + ΔA*):

$$\lg k\,(\mathrm{A}^*) = (S(\mathrm{A}) + \delta^*)x + y_\mathrm{A} + \Delta\mathrm{A}^*. \qquad (7)$$

В таком случае для инкремента, соответствующего данному структурному изменению, получаем:

$$\Delta(\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{A}^*) = \delta^* x + \Delta\mathrm{A}^*. \qquad (8)$$

При переходе от вещества А к третьему веществу А** уравнение будет включать другие параметры δ** и ΔA**, имеющие тот же смысл, что и в уравнении (8):

$$\Delta(A \longrightarrow A^{**}) = \delta^{**}x + \Delta A^{**}. \quad (9)$$

После исключения x из уравнений (8) и (9) находим функциональную зависимость между двумя инкрементами:

$$\Delta(A \longrightarrow A^{**}) = \frac{\delta^{**}}{\delta^{*}}\Delta(A \longrightarrow A^{*}) - \frac{\delta^{**}}{\delta^{*}}\Delta A^{*} + \Delta A^{**} = a\Delta(A \longrightarrow A^{*}) + b. \quad (10)$$

Уравнение (10) не включает параметров стандартного соединения А, поэтому сохраняется неизменным при равенстве соответствующих структурных изменений (равенстве $\delta(i)$ и $\Delta(i)$) при переходе к другому стандартному веществу, например, В в ряду В $\longrightarrow$ В* $\longrightarrow$ В**. Однако, если эквивалентность изменения тангенсов углов наклона вытекает из изложенного выше материала, то эквивалентность отсекаемых на оси x отрезков не очевидна. Отметим, что ситуация и точке с $x = 0$ принципиально отличается от остальных, поскольку в этом случае обе фазы (подвижная и неподвижная) являются однокомпонентными. Следовательно, отсутствует возможность специфической сольватации внутри каждой из фаз (т.е. различного соотношения количества молекул различного типа в самой фазе и в сольватной оболочке растворенного в ней вещества). Данная ситуация аналогична распределению вещества в двух несмешивающихся фазах. Но для таких систем аддитивность вкладов функциональных групп общепринята и используется в различных моделях для компьютерных расчетов, например, логарифмов коэффициентов распределения веществ в системе октанол-1-вода [12]. Это является обоснованием одинаковой межинкрементной зависимости для троек веществ с одинаковым изменением структур, и отсутствии специфических внутримолекулярных взаимодействий, что было экспериментально найдено ранее.

Например, в [13] показано, что по удерживанию гликозидов (3-глюкозида, 3-галактозида и 3-рутинозида) цианидина удается количественно предсказать относительное удерживание аналогичных гликозидов кверцетина, хотя основы во многом (включая наличие заряда в первом случае) различны. В [14] установлено, что зависимость инкрементов Δ(Лн $\longrightarrow$ Л) от инкрементов Δ(Л $\longrightarrow$ О), где Лн – радикал α-линоленовой, Л – линолевой, О – олеиновой кислот, является общей как для самих кислот, так и для триацилглицеролов. Это позволяет рассчитывать времена удерживания триацилглицеролов, содержащих "новые" кислотные радикалы, если определены времена удерживания триацилглицеролов известного "обычного" жирно-кислотного состава (например, триацилглицеролов легко доступного подсолнечного масла [15]), по результатам относительного анализа удерживания самих кислот, содержащихся в гидролизатах соответствующих масел.

Кстати, примененный выше подход для объяснения межинкрементных зависимостей является, вероятно, первым, основанным на описанных выше особенностях хроматографического поведения веществ, обоснованием эквивалентности инкрементных разностей (или разностей эквивалентных углеродных чисел [16]). При замене одного радикала в молекуле триацилглицерола на другой изменение δ^* и ΔA^* не зависит от комбинации двух остальных радикалов при фиксированном составе подвижной фазы и приводит к эквивалентности соответствующих инкрементов, что широко используется в практике исследований масел. Получает обоснование также метод расчета мертвого времени хроматографической системы по удерживанию четырех последовательных триацилглицеролов [17], например, $Л_3 \longrightarrow Л_2О \longrightarrow ЛО_2 \longrightarrow О_3$, которые не являются гомологами:

$$\frac{t_R(Л_3) - t_0}{t_R(Л_2О) - t_0} = \frac{t_R(Л_2О) - t_0}{t_R(ЛО_2) - t_0}, \quad (11)$$

где t_R и t_0 – времена удерживания триацилглицеролов и "мертвое" время, соответственно; формула $ЛО_2$ обозначает наличие в молекуле одного радикала линолевой и двух радикалов олеиновой кислот (четвертый компонент вышеуказанного ряда может быть использован для проверки полученного значения "мертвого" времени).

Таким образом, в данной работе представлены теоретическое и экспериментальное обоснования подхода для анализа инкрементных и межинкементных зависимостей удерживания веществ в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ, основанного на методе относительного анализа удерживания. Показаны возможности метода для анализа сложных смесей с переносом экспериментальных закономерностей относительного удерживания, полученных при исследовании одной групп веществ, на вещества, построенные на другой основе.

Автор выражает благодарность академику В.В. Лунину за ценные советы при обсуждении материалов статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дейнека В.И.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3.
2. *Дейнека В.И.* // Там же. 2006. Т. 80. № 3.
3. *Lane J.* // J. Chromatogr. A. 2002. V. 957. P. 149.
4. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
5. *Рудаков О.Б., Седищев И.П., Рудакова Л.В.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. С. 311.

6. *Дейнека В.И., Староверов В.М., Селюкова Т.А.* // Хим.-фарм. журн. 1989. № 3. С. 354.
7. *Selouane A., Vaccher C., Villa P. et al.* // Tetrahedron: Asymmetry. 2002. V. 13. P. 107.
8. *Yonker C.R., Zweig T.A., Burke M.F.* // J. Chromatogr. 1982. V. 241. P. 269.
9. *Murakami F.* // Ibid. 1979. V. 178. P. 393.
10. *Sentell K.B., Dorsey J.G.* // Ibid. 1989. V. 461. P. 193.
11. *Smith R.M.* // Ibid. A. 1993. V. 656. P. 381.
12. *Mannhold R., Dross K.* // Quant. Struct.-Act. Relat. 1996. V. 15. P. 403.
13. *Дейнека В.И., Григорьев А.М.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 5. С. 923.
14. *Дейнека В.И., Староверов В.М., Фофанов Г.М., Балятинская Л.Н.* // Хим.-фарм. журн. 2002. Т. 36. № 7. С. 44.
15. *Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Габрук Н.Г. и др.* // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 12. С. 1294.
16. *Lin J.-T., Snyder L.R., McKeon T.A.* // J. Chromatogr. A. 1998. V. 808. P. 43.
17. *Дейнека В.И., Фофанов Г.М., Хлебников В.А., Балятинская Л.Н.* // Хранение и переработка сельхозсырья. 2002. № 11. С. 20.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 709–715

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОНОЛИТНЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2006 г. А. А. Королев, В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Курганов

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва
E-mail: kurganov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 17.05.2005 г.

С использованием смеси пяти легких углеводородов проведен анализ эффективности и динамических характеристик семи монолитных капиллярных колонок на основе силикагеля. Показано, что при использовании гелия в качестве газа-носителя при оптимальной скорости потока достижимая высота, эквивалентная теоретической тарелке, составляет 0.15–0.20 мм и сопоставима с таковой для заполненных капиллярных колонок. С помощью анализа кривых Ван-Деемтера для монолитных колонок установлено, что основной вклад в размывание пиков происходит от диффузионных процессов в подвижной фазе, а вклад массопереноса между подвижной и неподвижной фазами имеет подчиненное значение. В то же время для параметра A в уравнении Ван-Деемтера, характеризующего качество структуры колонки, получены отрицательные значения; этот факт указывает на необходимость дополнительных исследований нового типа капиллярных колонок, поскольку классическая теория предполагает A сугубо положительной величиной.

Основная цель хроматографического процесса разделения на аналитических колонках – получение возможно более полного разделения компонентов смеси при минимальном времени разделения. Жидкостная и газовая хроматографии для достижения этой цели используют различные типы хроматографических колонок. В то время как в жидкостной хроматографии практически полностью доминируют колонки, заполненные мелкодисперсными сорбентами, газовая хроматография предпочтительно применяет полые капиллярные колонки [1]. Это различие обусловлено в первую очередь различным агрегатным состоянием используемых подвижных фаз.

Поскольку скорость диффузии в газовой фазе примерно в 10^4 раз выше, чем скорость диффузии в конденсированной жидкой фазе [2], то это позволяет работать в газовой хроматографии при высоких линейных скоростях подвижной фазы (10–50 см/с) и использовать, соответственно, длинные (до 100 м и более) полые капиллярные колонки. Диаметр колонок выбирается обычно в пределах 100–350 мкм, чтобы обеспечить достаточную емкость колонки и ее совместимость с современными детектирующими системами. Удельная эффективность полых капиллярных колонок в газовой хроматографии оказывается не очень высокой (~5000 теоретических тарелок на метр длины), но благодаря очень большой длине колонки, суммарное число теоретических тарелок также оказывается очень высоким (5×10^5 и более).

Линейная скорость подвижной фазы в жидкостной хроматографии в 10^2–10^3 раз ниже, чем в газовой хроматографии, и это делает непрактичным использование длинных колонок в ЖХ, ввиду чрезмерной продолжительности анализа. Обычно длина колонок в жидкостной хроматографии не превышает 25–30 см. По этой причине колонки в жидкостной хроматографии должны обладать высокой удельной эффективностью, чтобы обеспечить необходимое для анализа разрешение. Высокая удельная эффективность достигается при заполнении колонки мелкодисперсными сорбентами, поскольку это улучшает массопередачу между подвижной и стационарной фазами и уменьшает размывание пиков за счет диффузионных процессов. Как результат этого, на протяжении всей истории развития высокоэффективной жидкостной хроматографии наблюдается постоянная тенденция к использованию сорбентов все более малого диаметра [3]. Этот процесс имеет, однако, естественный предел [4], поскольку сопротивление колонки потоку подвижной фазы, согласно закону Дарси, квадратично возрастает с уменьшением размера частиц (точнее с уменьшением размера каналов образующихся в упакованном слое). В табл. 1 показано давление, которое необходимо для прокачивания чисто водной подвижной фазы со скоростью 1 мл/мин через колонку диаметром 4 мм, если она заполнена мелкодисперсными частицами указанного размера. Учитывая, что современные хроматографические системы могут работать с давлением не выше 500 атм (а в большинстве случаев не выше

Таблица 1. Влияние размера частиц, заполняющих колонку, на ее эффективность и сопротивление потоку подвижной фазы

d, мкм	p, атм	N	l	N'
20	19	6250	25	6250
10	76	12500	25	12500
5	303	25000	25	25000
3	843	41667	15	25000
2	1897	62500	6.5	16250

Обозначения: d – диаметр частиц, p – давление, N – число теоретических тарелок на колонку 25 см, l – длина колонки ($p \le 500$ атм), N' – число теоретических тарелок на колонку при $p \le 500$ атм.

350 атм), то, как следует из табл. 1, использование частиц размером 3 мкм и менее возможно только при уменьшении длины колонки. Достигаемое при этом число теоретических тарелок на реально используемую колонку уже не возрастает, а даже уменьшается (колонка 5 таблицы 1).

В литературе описаны многочисленные попытки преодолеть это ограничение, как, например, применение сверхвысоких давлений [5, 6] или использование полых капиллярных колонок сверхмалого диаметра [7]. Однако вследствие технических трудностей ни один из этих методов не получил до настоящего времени сколько-нибудь значительного распространения. Более перспективным направлением исследований представляется развитие так называемых монолитных хроматографических колонок [8]. В этом подходе колонка не заполняется мелкодисперсным сорбентом, а макропористый сорбент синтезируется непосредственно в колонке. В отличие от обыкновенных упакованных колонок монолитные колонки не имеют межгранульного пространства, а все свободное пространство внутри колонки представляет собой единую систему пор макропористого полимера, доступную для протекания подвижной фазы. Монолитные колонки были получены как на основе органических полимеров [9, 10], так и на основе силикагеля [11, 12] и они интенсивно исследуются в жидкостной хроматографии [13–15]. В то же время в газовой хроматографии они остаются практически не изученными. Имеется лишь одна публикация, посвященная исследованию монолитных капиллярных колонок в ГХ [16], но представленные там результаты посвящены в основном синтезу монолитных колонок и лишь в незначительной степени изучению их хроматографических свойств. В наших первых публикациях, посвященных изучению свойств монолитных колонок в ГХ [17], мы показали, что их проницаемость примерно на три порядка ниже проницаемости полых капиллярных колонок, того же диаметра. В то же время она на два порядка выше, чем у таких же колонок, заполненных микрочастицами размером 10 мкм и менее. Мы также отметили очень высокую долю свободного пространства внутри монолитных капиллярных колонок, которая по данным газовой хроматографии доходит до 95%. В данной публикации мы приводим результаты исследования эффективности монолитных капиллярных колонок в газовой хроматографии и влияния на нее отмеченных выше свойств монолитных колонок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монолитные капиллярные колонки на основе силикагеля были любезно предоставлены проф. Танакой (Технологический институт г. Киото, Япония). Размеры колонок и их характеристики приведены в табл. 2.

Все хроматографические измерения выполнены на отечественном хроматографе ЛХМ-8, модифицированном для работы при повышенном давлении, как это описано в нашей предыдущей публикации [17]. Измерения проводились с использованием гелия в качестве газа-носителя при постоянной температуре. В качестве модельной смеси разделяемых соединений использовали смесь легких углеводородов: метан, этан, пропан, *н*-бутан и *изо*-бутан. Смесь полностью, до базовой линии разделялась на всех исследуемых колонках, что позволяло находить характеристики удерживания сорбатов с точностью не ниже 2%. Сбор данных проводили с использованием хроматографического пакета "Ecochrom". Обработку полученных данных проводили на персональном компьютере с использованием программного обеспечения "Origin" (версия 7).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для характеристики рассматриваемых монолитных капиллярных колонок для каждой из них были измерены кривые Ван-Деемтера, показывающие зависимость величины эквивалентной теоретической тарелки от средней линейной скорости газа-носителя. Как известно [1], кривая Ван-Деемтера имеет вид несимметричной параболы и описывается уравнением

$$H = A + B/\bar{u} + C\bar{u}, \qquad (1)$$

где H – высота, эквивалентная теоретической тарелке; $\bar{u}$ – средняя линейная скорость газа-носителя; A, B и C – постоянные, зависящие от свойств колонки и сорбата, и характеризующие вклады в размывание пика адсорбата, происходящие от качества упаковки колонки сорбентом (A), диффузионных процессов в подвижной фазе (B) и кинетики массообмена со стационарной фазой (C) [1, 2].

Таблица 2. Характеристики монолитных и заполненных капиллярных колонок, использованных в работе

Колонка	d, мкм	l, см	$B_0 \times 10^{-9}$, см^2	H_{min}, мм	p, атм
2-1	200	58.5	1.5	~0.22	~111
2-4	200	58.5	1.3	~0.22	~103
2-5	200	58.5	1.3	~0.23	~111
1-а	200	50	2.8	~0.40	~90
2-а	200	50	2.1	~0.16	~80
3-а	250	50	2.4	~0.17	~60
4-а	100	115	7.5	~0.35	~65
Superspher (4 мкм)	100	14.3	0.13	~0.11	~350
Superspher C18 (4 мкм)		15.3	0.14	~0.75	~330
Chromolite (5 мкм)	100	20	0.21	~0.20	~260

Обозначения: B_0 – проницаемость, H_{min} – высота, эквивалентная теоретической тарелке, минимальное значения на кривой Ван-Деемтера, сорбат *изо*-бутан, 60°С, газ-носитель – гелий, p – давление на входе в колонку, при котором наблюдается минимум на кривой Ван-Деемтера, пересчитанное на длину колонки 1 м. Величины в скобках – размер частиц адсорбента. Остальные обозначения см. табл. 1.

Таблица 3. Значения параметров в уравнении Ван-Деемтера для монолитных капиллярных колонок при 60°С

Колонка	A, мм	B, мм^2/с	C, с
1-а	0.5 ± 0.3 (0.4 ± 0.2)	–	–
2-а	–0.2 ± 0.1 (–0.6 ± 0.2)	13 ± 2 (17 ± 5)	0.004 ± 0.001 (0.009 ± 0.003)
3-а	–0.5 ± 0.02 (–0.5 ± 0.1)	18 ± 0.4 (17 ± 2)	0.007 ± 0.0002 (0.009 ± 0.001)
2-1	–	12 ± 3 (7 ± 4)	–
2-4	(–0.2 ± 0.06)	10 ± 1 (10 ± 1)	0.003 ± 0.001 (0.005 ± 0.001)
2-5	–0.1 ± 0.1 (0.2 ± 0.1)	14 ± 1 (11 ± 1)	0.006 ± 0.002 (0.005 ± 0.002)

Примечание. Сорбаты: *н*-бутан и *изо*-бутан (значения в скобках). Газ-носитель – гелий.

Более или менее полную кривую Ван-Деемтера, позволяющую рассчитать из экспериментальных данных все три выше указанные константы, удалось наблюдать только для двух колонок (3-а и 2-а, табл. 2, рис. 1а). Для колонки 1-а зависимость почти отсутствует, и точки удовлетворительно ложатся на линии, близкие к прямым (рис. 1б). Напротив, для колонок 2–1, 2–4 и 2–5 при давлении до 100 атм удается наблюдать только нисходящую ветвь кривой Ван-Деемтера (рис. 1в). Наблюдаемая картина, в целом, хорошо коррелирует с проницаемостью монолитных капиллярных колонок для газа-носителя (табл. 2). Колонки 2–1, 2–4 и 2–5 имеют в 1.5–2 раза меньшую проницаемость, чем колонки 2-а и 3-а, и давления газа-носителя в пределах до 100 атм не хватает, чтобы наблюдать восходящую ветвь кривой Ван-Деемтера. Колонка 1-а обладает еще более высокой проницаемостью, чем колонки 2-а и 3-а, что соответствует наличию каналов наибольших размеров в структуре монолитной фазы и, соответственно, наименьшему содержанию самой монолитной фазы. Как результат этого, удерживание сорбатов на данной колонке было минимальным, особенно в области высоких скоростей подвижной фазы (разделение стандартной смеси достигалось, менее чем за 10 с) и поэтому измерения в области восходящей ветви кривой Ван-Деемтера не проводились, поскольку имеющаяся аппаратура не позволяла регистрацию с достаточной точностью столь быстрых разделений.

Рассчитанные из экспериментальных кривых коэффициенты A, B и C представлены в табл. 3. В то время как коэффициенты B и C имеют обычные для ГХ значения (с учетом повышенного давления, используемого в работе), коэффициент A оказался для большинства колонок отрицательным. Этот результат является довольно неожиданным, учитывая, что коэффициент A, как указывалось выше, отражает вклад в размывание хроматографической зоны, возникающий в результате неоднородности упаковки колонки сорбентом. Для хорошо упакованных колонок его значение обычно равно примерно удвоенному диаметру частиц сорбента (для полых капиллярных колонок примерно диаметру колонки) и он всегда являлся положительным [1]. В то же время отрицательные значения для коэффициента A были

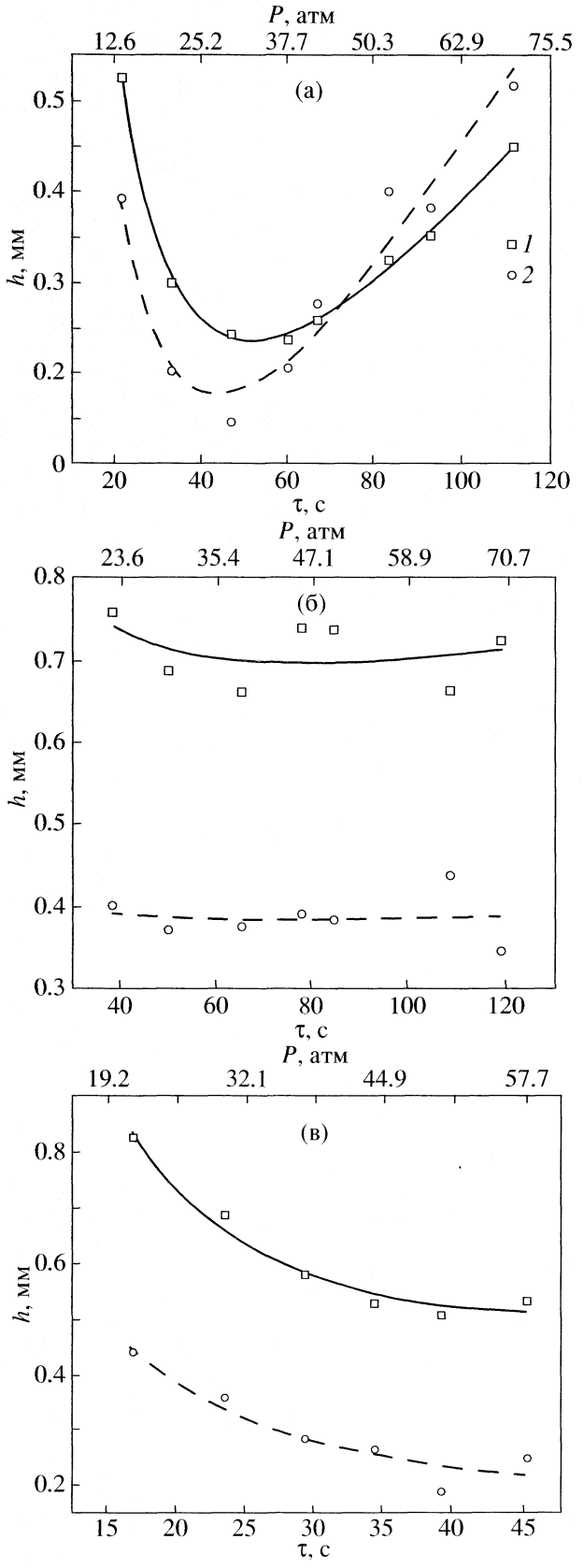


Рис. 1. Зависимости Ван-Деемтера для капиллярных колонок 2-а (а), 1-а (б) и 2-5 (в), газ-носитель – гелий, температура 60°С, сорбаты: *н*-бутан (*1*) и *изо*-бутан (*2*); *h* – ВЭТТ.

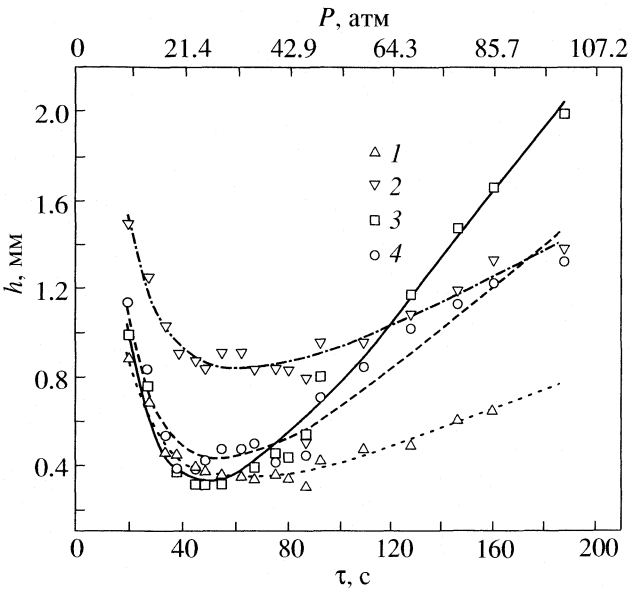


Рис. 2. Зависимости Ван-Деемтера для капиллярной колонки 4-а, газ-носитель – гелий, температура 60°С, сорбаты: *изо*-бутан (*1*), *н*-бутан (*2*), этан (*3*), пропан (4).

сообщены для капиллярных монолитных колонок и в жидкостной хроматографии [12, 18], где их появление авторы связывали с взаимной зависимостью коэффициентов *A* и *B*. Они предложили использовать в этом случае для описания зависимости высоты эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ) предложенное Ноксом [19] выражение, отличное от классического выражения Ван-Деемтера (1). Это выражение активно обсуждалось в области жидкостной хроматографии, но практически никогда не использовалось в газовой хроматографии [1, 2]. С целью получения дополнительной информации о необычном поведении параметра *A* в выражении Ван-Деемтера мы изучили влияние строения сорбата и температуры на величину параметров *A*, *B* и *C*.

Уже из рис. 1–3, где кривые Ван-Деемтера представлены для двух изомерных сорбатов – *н*-бутана и *изо*-бутана – видно, что строение сорбата оказывает заметное влияние на наблюдаемую эффективность колонки. Действительно, на всех изученных колонках высота, эквивалентная теоретической тарелке, для *изо*-бутана была примерно в два раза ниже, чем для *н*-бутана. В то же время, рассчитанные коэффициенты уравнения Ван-Деемтера для обоих соединений мало отличаются друг от друга (табл. 3). Для колонки 4-а измерения были проведены для четырех сорбатов: этана, пропана, *изо*-бутана и *н*-бутана. Найденные кривые Ван-Деемтера представлены на рис. 2. По первым трем сорбатам эффективность колонки оказывается примерно одинаковой (высота тарелки ~300 мкм) и лишь для *н*-бутана она вдвое выше. Таким образом, тенденция, наблюдав-

шаяся ранее для пары *н*-/*изо*-бутан, воспроизводится и для этой колонки. В то же время, традиционное объяснение этого различия за счет присутствия микропор в структуре монолита, доступных алканам нормального строения и недоступных алканам изостроения (аналогия с цеолитами), не поддерживается данными по другим сорбатам. Ведь такие поры были бы доступны пропану и, особенно, этану. Однако для этих сорбатов снижения эффективности не наблюдается (рис. 2).

В табл. 4 приведены значения параметров уравнения Ван-Деемтера для колонки 4-а, рассчитанные для четырех сорбатов при трех различных температурах колонки. Как видно из приведенных данных, более или менее отчетливую зависимость от строения сорбата проявляют только параметры B и C. Оба эти параметра уменьшаются в ряду этан > пропан > *изо*-бутан ~ *н*-бутан и это уменьшение более отчетливо выражено для параметра C. Влияние температуры, по крайней мере в изученном диапазоне 50–70°С, выражено очень слабо и параметры можно рассматривать, как независящие от температуры.

В теории хроматографии, для заполненных сорбентом колонок, были получены следующие выражения для параметров B и C [1]:

$$B = 2yD_M, \qquad (2)$$

$$C = (\omega d_p^2/D_M) + (qkd_f^2/(1+k)^2 D_S), \qquad (3)$$

где D_M и D_S – коэффициенты диффузии сорбата в подвижной и стационарной фазах, d_p – размер частиц сорбента, k – фактор удерживания сорбата, d_f – толщина пленки неподвижной жидкой фазы, y, ω и q – константы.

Из выражений (2) и (3) следует, что уменьшение параметра B и возрастание параметра C, в отмеченном выше ряду сорбатов, можно связать с изменением коэффициентов диффузии D_M, которые, как известно, уменьшаются с возрастанием молекулярной массы сорбатов. Однако параметр A теорией рассматривается как независящий от диффузии и его отрицательное или близкое к 0 значение с этих позиций объяснить не удается. Не совсем понятно и отсутствие влияния температуры на параметры уравнения Ван-Деемтера, поскольку коэффициенты диффузии возрастают примерно в квадратичной зависимости с ростом температуры [1, 2]. Возможно, что наблюдаемые эффекты удастся объяснить, приняв во внимание зависимость коэффициентов диффузии от давления [20, 21]. Коэффициенты диффузии обратно пропорционально зависят от давления и, следовательно, будут меняться как по длине колонки, так и с изменением средней скорости газа-носителя, используемой при построении зависимости Ван-Деемтера. Однако, учет влияния перепада давления по длине колонки на зависимость Ван-Деемтера требует более детального рассмотрения, которое выходит за рамки данной публикации и будет представлено в последующих сообщениях. В целом, классический анализ зависимости Ван-Деемтера для силикагельных монолитных колонок показывает, что основной вклад в размывание пиков на этих колонках, как это обычно в газовой хроматографии, происходит от диффузионных процессов в подвижной фазе (высокое значение

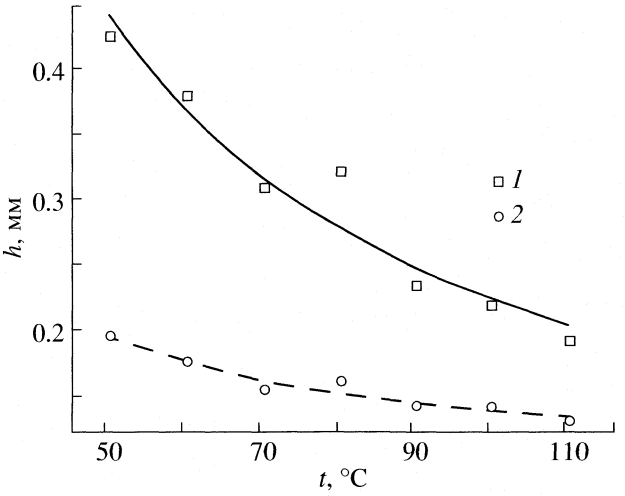


Рис. 3. Зависимости эффективности колонки от температуры для капиллярной колонки 2–4, газ-носитель – гелий, сорбаты: *н*-бутан (*1*), *изо*-бутан (*2*), средняя линейная скорость гелия 33–35 мм/с.

Таблица 4. Значения параметров в уравнении Ван-Деемтера для монолитной капиллярной колонки 4-а (табл. 1) при различных температурах (газ-носитель – гелий) для различных сорбатов

t, °С	A, мм	B, мм^2/с	C, с
Этан			
50	−1.1 ± 0.2	37 ± 5	0.016 ± 0.003
60	−1.2 ± 0.1	38 ± 2	0.016 ± 0.001
70	−0.7 ± 0.2	29 ± 3	0.010 ± 0.002
Пропан			
50	−0.8 ± 0.2	36 ± 5	0.012 ± 0.002
60	−0.7 ± 0.1	31 ± 3	0.011 ± 0.001
70	−0.6 ± 0.2	30 ±	0.008 ± 0.002
изо-Бутан			
50	0.0 ± 0.2	28 ± 4	0.003 ± 0.002
60	−0.3 ± 0.04	22 ± 1	0.005 ± 0.0003
70	−0.6 ± 0.2	29 ± 3	0.006 ± 0.002
н-Бутан			
50	0.3 ± 0.3	26 ± 6	0.006 ± 0.003
60	−0.03 ± 0.06	27 ± 2	0.007 ± 0.0004
70	−0.2 ± 0.2	29 ± 4	0.006 ± 0.002

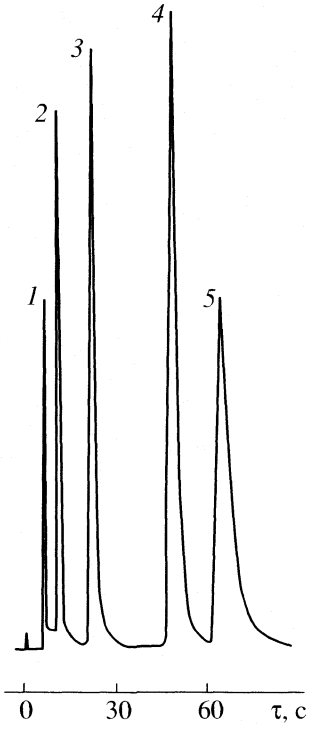


Рис. 4. Разделение модельной смеси легких углеводородов на монолитной колонке 2-а, газ-носитель – гелий, изотермические условия при 60°С, сорбаты: *1* – метан, *2* – этан, *3* – пропан, *4* – *изо*-бутан, *5* – *н*-бутан.

параметра *B*), тогда как сопротивление массопередаче между подвижной и неподвижной фазами играет подчиненную роль (малое значение параметра *C*).

С практической точки зрения, высоты теоретической тарелки, наблюдаемые для монолитных колонок, сопоставимы с таковыми для полых или заполненных капиллярных колонок (табл. 1). Однако давление, которое необходимо приложить к колонке, чтобы обеспечить оптимальную скорость подвижной фазы, для монолитных колонок заметно ниже, чем для колонок, заполненных мелкодисперсными сорбентами (табл. 2). Это преимущество монолитных колонок в сравнении с заполненными, мы уже отмечали ранее [19]. На рис. 3 показано разделение смеси легких углеводородов, полученное на колонке длиной 50 см и давлении 55 атм при времени анализа ~70 с. Интересно также отметить, что эффективность монолитных колонок возрастает с ростом температуры и эти изменения отчетливее выражены для *н*-бутана, чем для *изо*-бутана (рис. 3). Поскольку программирование температуры является рутинной техникой в газохроматографических разделениях, то это свойство монолитных колонок должно способствовать повышению эффективности разделения долго удерживаемых компонентов, элюируемых при повышенных температурах. Следует также отметить отсутствие прямолинейной корреляции между эффективностью монолитной колонки и ее проницаемостью для подвижной фазы и давлением, необходимым для достижения оптимальной скорости потока подвижной фазы (табл. 2). Это наблюдение указывает на необходимость исследования и оптимизации структуры монолита, для достижения оптимального соотношения эффективность/проницаемость. Эта работа в настоящее время проводится в лаборатории, и ее результаты будут сообщены в последующих публикациях.

Таким образом, проведенное исследование эффективности монолитных капиллярных колонок на основе силикагеля показало, что их разделяющие свойства сопоставимы с таковыми для заполненных капиллярных колонок, но выгодно отличаются от них по своим аэродинамическим свойствам. Основной вклад в размывание хроматографической зоны сорбата, как это следует из классического рассмотрения выражения Ван-Деемтера для монолитных колонок, происходит от диффузионных процессов в подвижной фазе, тогда как сопротивление массопереносу между фазами играет подчиненную роль. В то же время наблюдаемые отрицательные или близкие к нулю значения параметра *A* в выражении Ван-Деемтера не могут быть объяснены с позиций классического рассмотрения и требуют дополнительных исследований для своего объяснения.

Авторы выражают признательность проф. Танака за предоставленные образцы монолитных колонок. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32119).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Poole C., Poole S.* Chromatography today. Amsterdam: Elsevier, 1991.
2. *Ettre L.S., Hinshaw J.V., Rohrschneider L.* Grundbegriffe und Gleichungen der Gaschromatographie. Heidelberg: Hütig Verlag, 1996.
3. *Guichon G.* In High-Performance Liquid Chromatography, Advances and Perspectives / Ed. by Cs. Horvath. N.Y.: Academic Press, 1980. V. 23. P. 1.
4. *Poppe H.* // J. Chromatogr. A. 1997. V. 778. P. 3.
5. *Mac Nair J.E., Lewis K.C., Jorgernson J.W.* // Anal. Chem. 1997. V. 69. P. 983.
6. *Mac Nair J.E., Patel K.D., Jorgernson J.W.* // Ibid. 1999. V. 71. P. 700.
7. *Tock P.P.H., Boshoven C., Poppe H., Kraak J.C.* // J. Chromatogr. 1989. V. 477. P. 95.
8. *Liao J.L., Hjerten S.J.* // Ibid. 1988. V. 457. P. 165.
9. *Hjerten S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. V. 38. P. 1205.
10. *Peters C., Svec F., Frechet J.M.J.* // Adv. Mater. 1999. V. 11. P. 1169.

11. *Minakuchi H., Nakanishi K., Soga N. et al.* // Anal. Chem. 1996. V. 68. P. 3498.
12. *Ishizuka N., Minakuchi H., Nakanishi K. et al.* // Ibid. 2000. V. 72. P. 1275.
13. *Peters E.C., Petro M., Svec F., Frechet J.M.J.* // Ibid. 1997. V. 69. P. 3646.
14. *He B., Tait N., Regnier F.* // Ibid. 1998. V. 70. P. 3790.
15. *Cabrera K., Kraus A., Lubda D. et al.* // Presented at 25th International Symposium on Chromatography, Paris, 4–8 October 2005. Abstracts. P. 60.
16. *Sykora D., Peters E., Svec F., Frechet J.M.J.* // Macromol. Mater. Eng. 2000. V. 47. P. 42.
17. *Королев А.А., Попова Т.П., Ширяева В.Е., Курганов А.А.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 543.
18. *Ishizuka N., Minakuchi H., Nakanishi K. et al.* // J. High Resol. Chromatogr. 1998. V. 21. № 8. P. 477.
19. *Knox J.* // J. Chromatogr. A. 1999. V. 831. P. 3.
20. *Stewart G.H., Seager S.L., Giddings J.C.* // Anal. Chem. 1959. V. 31. P. 1738.
21. *Giddings J.C., Seager S.L., Stucki L.R., Stewart G.H.* // Ibid. 1969. V. 32. P. 867.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 716–722

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 544.6+544.726

ВКЛАД ИОНООБМЕННОГО ФАКТОРА В ПОТЕНЦИАЛ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО ЭЛЕКТРОНОИОНООБМЕННИКА

© 2006 г. Т. А. Кравченко, Е. В. Золотухина, В. А. Крысанов, Л. В. Любарец

Воронежский государственный университет

E-mail: krav@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 29.12.2004 г.

Исследован процесс формирования электродного потенциала электроноионообменника ЭИ-21, состоящего из ультрадисперсной меди и ее сульфокатионообменного носителя КУ-23. Потенциометрическим методом в бестоковых условиях измерен потенциал насыпного ЭИ-электрода с платиновым токоотводом в деаэрированных 0.005–1.0 М растворах сульфата меди (II). Обнаружено, что первоначально потенциал снижается до значений на 0.02–0.15 В отрицательнее потенциала компактного медного электрода, в последующем различие постепенно сокращается и устанавливается на уровне -0.010 ± 0.003 В. Показано, что наблюдаемые изменения потенциала обусловлены взаимосвязанными процессами электронного и ионного обмена. При помещении ЭИ-21 на платиновый токоотвод выявлена смена потенциалопределяющей реакции $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$ на $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$; одновременно в результате ионного обмена H^+–Cu^{2+} изменяется соотношение концентрации ионов меди (II) во внутреннем и внешнем растворах. Установлено, что возникающий на границе электроноионообменника и внешнего раствора потенциал Доннана поддерживает высокую концентрацию ионов меди (II) во внутреннем растворе, что облегчает перекристаллизацию объемно распределенных частиц меди; со временем процесс перекристаллизации замедляется настолько, что электродный потенциал принимает практически постоянное значение, близкое к равновесному потенциалу пары Cu^{2+}/Cu. Сделан вывод, что внутренняя устойчивость обеспечивает отклик электродного потенциала ЭИ-21 на дисперсность металлического компонента и концентрацию потенциалопределяющих ионов металла во внешнем растворе.

Потенциал компактного медного электрода в растворе собственных ионов описывается уравнением Нернста для электродов первого рода [1] согласно реакции

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu. \qquad (1)$$

Помимо электронного переноса (1), в электроноионообменнике имеет место ионный обмен. Так, в системе с медьсодержащим электроноионообменником в H^+-форме происходит обмен противоионов H^+ на ионы Cu^{2+} раствора

$$2\overline{H}^+ + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2H^+ + \overline{Cu}^{2+}. \qquad (2)$$

Ранее было установлено [2], что значение электродного потенциала находится в зависимости от степени дисперсности и распределения металлического компонента по ионообменному носителю. В результате перехода от компактного металла к дисперсному потенциал смещается в отрицательном направлении. Смещение тем значительнее, чем выше дисперсность и равномернее распределение меди. На границе раздела фаз между внутренним (поровым) и внешним растворами возникает потенциал Доннана, значение которого закономерно возрастает по мере снижения концентрации внешнего раствора [3]. Потенциал Доннана оказывает непосредственное воздействие на потенциал редокс-пары в ионообменнике [4–11]. Однако вопрос о роли ионообменных свойств матрицы в процессе формирования электродного потенциала металлсодержащего электроноионообменника не ясен.

Цель настоящей работы состояла в выявлении особенностей формирования электродного потенциала медьсодержащего электроноионообменника ЭИ-21 в H^+-форме в 0.005–1.0 М растворах сульфата меди (II) и оценке вклада ионного обмена H^+–Cu^{2+} в этот процесс.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях использовался электронокатионообменник ЭИ-21 на основе макропористого сульфокатионообменника КУ-23 15/100 С в H^+- и Cu^{2+}-формах [12]. Синтез состоял в последовательной обработке сульфокатионообменника растворами сульфата меди (II) и дитионита натрия [2]. Емкость по меди составляла 13.8 мг-экв на 1 $см^3$ набухших зерен ЭИ-21, ионообменная емкость – 1.35 мг-экв/$см^3$. Исследования проводились в растворах сульфата меди (II) с концентрацией 0.005–1.0 М. Размер набухших зерен ЭИ-21 составлял 1 мм, средний размер частиц меди в них – 200–250 нм.

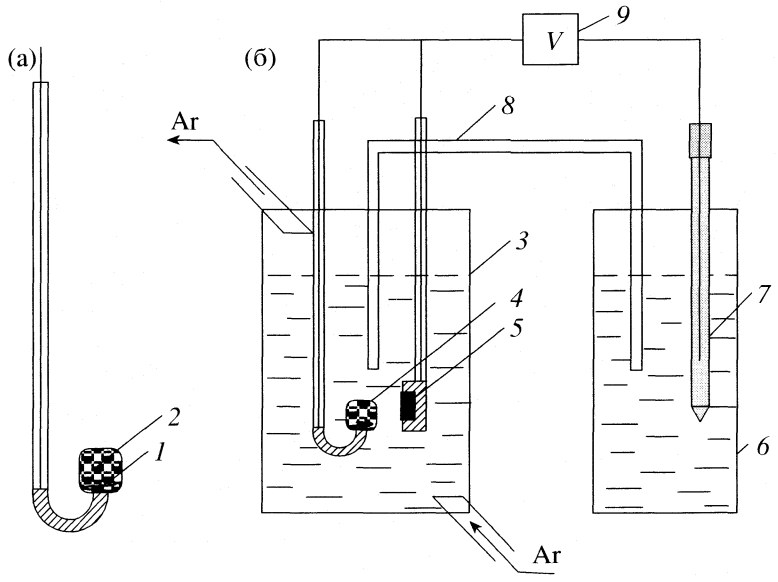


Рис. 1. Устройство насыпного электрода (а) и схема электрохимической ячейки для измерения потенциала металлсодержащего электроноионообменника (б); *1* – токоотвод, *2* – насыпной слой ЭИ-21, *3* – рабочее отделение с исследуемым раствором, *4* – насыпной электрод, *5* – медный электрод, *6* – вспомогательное отделение, *7* – хлорсеребряный электрод, *8* – солевой мост, *9* – высокоомный вольтметр.

Определение активности ионов выполнено по изотермам обмена ионов H^+ и Cu^{2+}. Методика получения изотерм приведена в [13]. В настоящей работе равновесие обмена исследовано при соотношении 0.54 $см^3$ сорбента к 80 $см^3$ раствора, что соответствует соотношению ионообменного материала к раствору в электрохимической ячейке для измерения потенциала. Раздельное определение потенциалов и равновесных концентраций продиктовано необходимостью исключения побочного влияния на состав раствора вспомогательного компактного медного электрода, относительно которого проводились измерения потенциалов. Молекулярный кислород из раствора удалялся аргоном с примесным содержанием кислорода не более 0.0007%. Определение концентрации примесных ионов меди (I) проводилось фотоколориметрическим титрованием раствором 8,8'-дихинолилдисульфида в хлороформе [14], ионов меди (II) – фотоколориметрическим (<0.03 М) и иодометрическим (>0.03 М) титрованием, pH раствора – кислотно-основным титрованием.

Способ измерения потенциала металлсодержащего электроноионообменника приведен в [2]. Для измерения потенциала зернистых материалов использован насыпной тип электрода в виде цилиндра диаметром и высотой в 1 см. В качестве токоотводов взяты платиновый или медный проволочные электроды (диаметр 0.5–0.7 мм), на которые помещался слой исследуемого материала (рис. 1а). Вспомогательным электродом служил компактный медный электрод, помещенный в рабочее отделение, а электродом сравнения – хлорсеребряный электрод, находящийся во вспомогательном отделении ячейки. Контакт между исследуемым раствором и раствором вспомогательного отделения осуществлялся агар-агаровым мостом (рис. 1б). Потенциал регистрировался высокоомным вольтметром В7-58/1 с входным сопротивлением 10^7 Ом и точностью измерений до 1×10^{-4} В.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование потенциала компактного медного электрода показало, что стационарное значение потенциала достигается в течение 1–3 ч в зависимости от концентрации раствора сульфата меди. В отличие от компактной меди для медьсодержащего ЭИ-21, помещенного на платиновый токоотвод, обнаруживается резкий спад потенциала на начальном участке кинетических кривых при любой концентрации раствора (рис. 2). В разбавленных растворах смещение потенциала относительно потенциала компактного медного электрода наибольшее и составляет –0.10...–15В, по мере увеличения концентрации раствора сульфата меди оно снижается до –0.02 В. Далее наблюдается медленный рост потенциала до установления его стационарного значения. Время установления потенциала также зависит от концентрации. В разбавленных растворах потенциал ЭИ-21 принимает стационарное значение через 200–700 ч, а в концентрированных – через 30–40 ч. Такой вид кинетических кривых не типичен для потенциала компактного ион-металлического электрода.

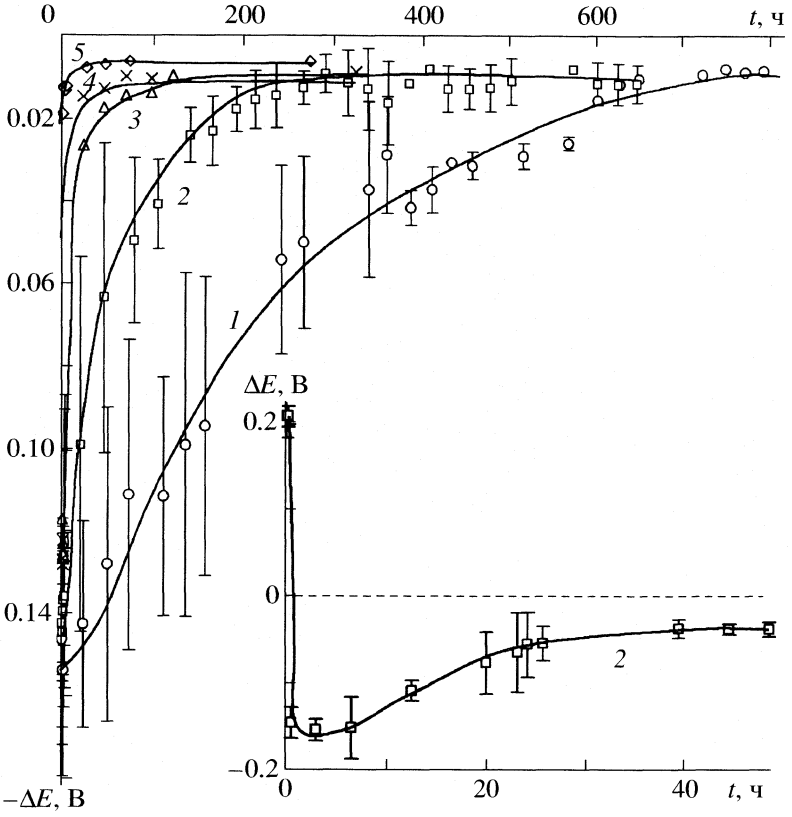


Рис. 2. Кинетические кривые смещения потенциала электрода ЭИ-21(H^+)/Pt относительно компактного медного электрода в растворе $CuSO_4$ различной концентрации c_0: *1* – 0.005, *2* – 0.01, *3* – 0.1, *4* – 0.5; *5* – 1.0 М; на врезке – начальный участок кинетической кривой *2*.

Спад потенциала и последующее длительное возрастание потенциала при внесении ЭИ-21 на токоотвод могут быть обусловлены обменом противоионов H^+ на ионы меди (II), являющиеся потенциалопределяющими для ион-металлической пары Cu^{2+}/Cu согласно (1). Независимо от природы токоотвода (Pt, Cu) происходит сток потенциалопределяющих ионов меди в поровый раствор ЭИ-21 за счет реакции (2). Подтверждением может служить аналогичное изменение потенциала медного токоотвода с насыпным слоем сульфокатионообменника КУ-23 в H^+-форме. Такой электрод позволяет моделировать условия, при которых уменьшение концентрации потенциалопределяющих ионов меди (II) в межзеренном пространстве насыпного электрода осуществляется только за счет ионного обмена.

Как видно из рис. 3, характер зависимости потенциала электродов ЭИ-21(H^+)/Pt и КУ-23(H^+)/Cu от времени одинаков. На всех кривых имеется смещение потенциала, достигающее –0.12…–0.16 В относительно потенциала компактной меди. При этом величина смещения потенциала ЭИ-21 больше по сравнению с КУ-23, и потенциал устанавливается более длительное время, что, по-видимому, связано с наличием мелких частиц меди и их перекристаллизацией в более крупные [15]. При подавлении ионного обмена путем предварительного переведения ЭИ-21 в Cu^{2+}-форму существенного смещения потенциала не обнаруживается, и время его установления сравнительно мало (рис. 3). Следовательно, одни и те же процессы определяют потенциал медьсодержащего электроноионообменника и компактного медного электрода, а изменения потенциала связаны с сорбцией потенциалопределяющих ионов меди (II) и перекристаллизацией меди.

Результаты измерения стационарных потенциалов медьсодержащего ЭИ-21 в H^+-форме на платиновом токоотводе в растворах сульфата меди различных концентраций приведены в табл. 1. При всех исследованных концентрациях сульфата меди они имеют значения, отрицательнее потенциала компактного медного электрода на 0.010 ± 0.003 В.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде всего возникает вопрос о потенциалопределяющих реакциях в системе ЭИ-21(H^+)/Pt – раствор сульфата меди (II). Помимо предполагаемой основной реакции (1), возможно протекание

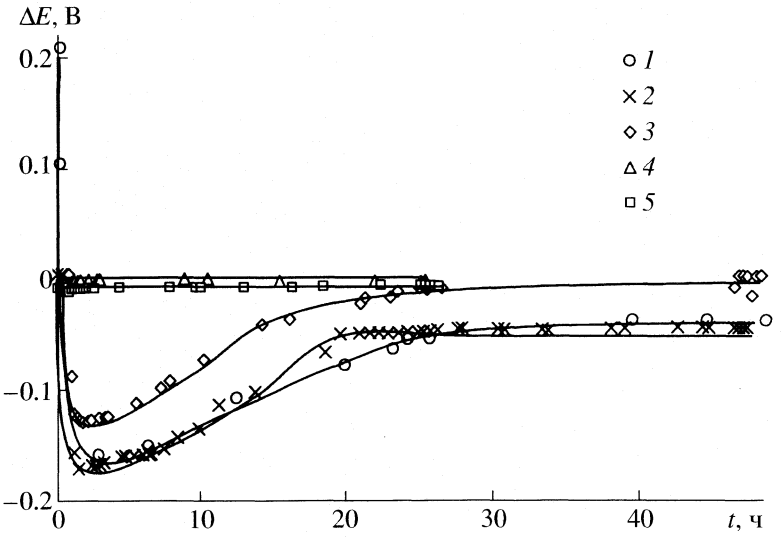


Рис. 3. Зависимости от времени смещения потенциалов ΔE насыпных электродов относительно компактного медного электрода в 0.01 М растворе $CuSO_4$. Электроды: *1* – ЭИ-21(H^+)/Pt, *2* – ЭИ-21(H^+)/Cu, *3* – КУ-23(H^+)/Cu, *4* – ЭИ-21(Cu^{2+})/Pt, *5* – ЭИ-21(Cu^{2+})/Cu.

побочных реакций за счет присутствия ионов одновалентной меди [16]

$$Cu^{2+} + e^- = Cu^+, \quad (3)$$

$$Cu^+ + e^- = Cu \quad (4)$$

и следов растворенного кислорода

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O. \quad (5)$$

Равновесные потенциалы, соответствующие реакциям (3) и (4), рассчитывали, приняв концентрацию ионов одновалентной меди, равной 1×10^{-8} М [17]. Поскольку в результате ионного обмена (2) значение pH равновесного раствора меняется по сравнению с исходным, то согласно экспериментальным данным расчет равновесного потенциала реакции (5) вели при pH 2. Как видно из табл. 2, экспериментальное значение стационарного по-

Таблица 1. Стационарный электродный потенциал медьсодержащего ЭИ-21 в H^+-форме на платиновом токоотводе в растворах сульфата меди

c_0, М	$c_{Cu^{2+}}$, М	a	t, ч	E_{Cu}, В	$E_{ЭИ}$, В	$-\Delta E$, В
0.005	0.004	0.003	794	0.293 ± 0.002	0.285 ± 0.002	0.008
0.01	0.009	0.006	800	0.297 ± 0.002	0.286 ± 0.003	0.011
0.02	0.018	0.007	510	0.304 ± 0.001	0.293 ± 0.002	0.011
0.03	0.025	0.010	338	0.309 ± 0.002	0.302 ± 0.001	0.007
0.05	0.047	0.016	190	0.317 ± 0.001	0.306 ± 0.001	0.011
0.10	0.080	0.024	143	0.319 ± 0.001	0.310 ± 0.001	0.009
0.20	0.128	0.034	141	0.323 ± 0.002	0.314 ± 0.001	0.009
0.30	0.279	0.055	118	0.326 ± 0.003	0.319 ± 0.002	0.009
0.50	0.458	0.064	72	0.330 ± 0.001	0.321 ± 0.001	0.012
0.80	0.683	0.077	97	0.333 ± 0.000	0.322 ± 0.001	0.011
1.00	0.993	0.105	98	0.335 ± 0.001	0.326 ± 0.001	0.010

Обозначения: c_0 – исходная молярная концентрация раствора $CuSO_4$; t – время измерения потенциала; $c_{Cu^{2+}}$ – равновесная концентрация ионов меди (II); a – равновесная активность ионов меди (II); E_{Cu} – стационарный потенциал вспомогательного медного электрода; $E_{ЭИ}$ – стационарный потенциал ЭИ-21; $\Delta E = E_{ЭИ} - E_{Cu}$; среднее значение разности потенциалов $\Delta E_{ср} = -0.010 \pm 0.003$ В.

Таблица 2. Электродные реакции на медном электроде, их равновесные потенциалы и стационарный потенциал ЭИ-21(H^+)/Pt в растворе сульфата меди

Реакция	E^0, В [18]	E, В
(1)	0.337	0.271
(3)	0.153	0.494
(4)	0.521	0.049
(5)	1.23	1.112

Примечание. Значение $c^0_{Cu^{2+}} = 1 \times 10^{-2}$ М, $a_{Cu^{2+}} = 6 \times 10^{-3}$, $c_{Cu^+} = 1 \times 10^{-8}$ М, pH 2. Здесь и далее активность ионов меди (I) приравнивается к концентрации c_{Cu^+}. Экспериментальное значение $E_{ЭИ} = 0.286 \pm 0.003$ В.

тенциала ЭИ-21(H^+)/Pt наиболее близко к равновесному потенциалу пары Cu^{2+}/Cu.

Однако необходимо учесть, что измеряемый потенциал может не быть собственным потенциалом ЭИ-21, а принадлежать редокс-процессу на токоотводе. Действительно, при помещении платинового электрода в деаэрированный раствор сульфата меди с течением времени устанавливается потенциал, близкий к равновесному потенциалу пары Cu^{2+}/Cu^+. Стационарный потенциал платинового электрода в 0.01 М растворе сульфата меди при различных значениях pH (0–0.05 М H_2SO_4) находится в пределах 0.52–0.59 В (табл. 3). Эти значения потенциала соответствуют концентрации ионов $Cu^+ \sim 10^{-9}$ М. Аналогично меняется потенциал катионообменника КУ-23 в H^+-форме. Так, стационарный потенциал платинового токоотвода с насыпным слоем катионообменника КУ-23 в 0.01 М растворе сульфата меди составляет 0.65 В, что соответствует равновесному потенциалу пары Cu^{2+}/Cu^+ при концентрации ионов одновалентной меди порядка 10^{-11} М.

Внесение ЭИ-21 приводит к смене потенциалопределяющей реакции, так как электроноионообменник принимает стационарный потенциал, близкий к равновесному потенциалу пары Cu^{2+}/Cu. И поскольку концентрация ионов Cu^+, как подтвердили результаты фотоколориметрического титрования, пренебрежимо мала ($\leq 10^{-8}$ М), то потенциалопределяющей можно считать реакцию (1). Установившееся значение измеряемого потенциала дает основание полагать, что процесс перекристаллизации меди сильно замедлен, и реакция (1) протекает в квазиравновесных условиях.

Равновесный потенциал ион-металлической пары Cu^{2+}/Cu в фазе электроноионообменника складывается из трех основных составляющих [3]:

$$\bar{E} = \bar{E}^\circ + \frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}} + \Delta E_S + \Delta E_D, \qquad (6)$$

где $\bar{E}^\circ$ – стандартный электродный потенциал, $a_{Cu^{2+}}$ – активность ионов меди в растворе, ΔE_S – смещение потенциала за счет дисперсности металлического компонента, $\Delta E_D = E^\circ_{D,Cu} - E_D$ – смещение потенциала Доннана относительно его стан-

Таблица 3. Стационарные электродные потенциалы (E) компактных и насыпных электродов в 0.01 М растворе $CuSO_4$ с добавлением H_2SO_4

Электрод	pH	E, В	$c_{Cu^{2+}}$, М	$a_{Cu^{2+}}$	c_{Cu^+}, М
Pt	5	0.522 ± 0.040	0.0102	0.0055	10^{-9}
	2	0.537 ± 0.041	0.0102	0.0049	10^{-9}
	1	0.585 ± 0.010	0.0102	0.0034	10^{-10}
КУ-23(H^+)/Pt	2	0.652 ± 0.031	0.0091	0.0035	10^{-11}
Cu	2	0.292 ± 0.002	–	–	–
ЭИ-21(H^+)/Pt	2	0.286 ± 0.003	0.0095	0.0056	–
ЭИ-21(H^+)/Cu	2	0.290 ± 0.005	0.0068	0.0022	–
КУ-23(H^+)/Cu	2	0.288 ± 0.004	0.0064	0.0031	–

Обозначения: c_{Cu^+} – концентрация ионов меди (I), рассчитанная из значений электродных потенциалов при равновесной активности ионов меди (II) $a_{Cu^{2+}}$, соответствующей равновесной концентрации ионов меди (II) $c_{Cu^{2+}}$.

дартного значения E_D° (концентрационная составляющая потенциала Доннана) [4, 5]:

$$\Delta E_D = \frac{b}{2}\lg\frac{\bar{a}_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}. \quad (7)$$

Здесь $\bar{a}_{Cu^{2+}}$ и $a_{Cu^{2+}}$ – активности противоионов меди в ЭИ-21 и растворе, $b = 2.3RT/F$.

Значения ΔE_S рассчитаны в [2]. Для ЭИ-21 с емкостью по меди 13.8 мг-экв/см^3 при всех концентрациях раствора величина ΔE_S составляет – 0.007…–0.008 В.

Для области эквивалентного ионного обмена (концентрация раствора сульфата меди 0.005–0.03 М) величину смещения потенциала Доннана ΔE_D оценивали по уравнению (7). Необходимую для этого информацию об активностях ионов можно получить из изотерм обмена при геометрических параметрах, соответствующих параметрам электрохимической ячейки. Результаты исследования обмена H^+–Cu^{2+} в системе ЭИ-21 и КУ-23 в разбавленных растворах сульфата меди (II) при соотношении объемов сорбента и раствора 1.36 см^3/50 см^3 [13] и 0.54 см^3/80 см^3 в настоящем эксперименте одинаковы. Это доказывает, что вид изотермы обмена и количество сорбирующихся ионов в данном случае практически не зависят от объемных соотношений сорбента и раствора. Поэтому полученные ранее [13] значения активностей ионов можно обоснованно применять для описания исследуемой системы. Рассчитанный вклад потенциала Доннана в общий электродный потенциал ЭИ-21 в области разбавленных растворов имеет положительную величину порядка 0.05–0.06 В. Следовательно, в разбавленных растворах за счет значительного положительного вклада потенциала Доннана поддерживается высокая концентрация ионов меди (II) во внутреннем растворе.

Приведенные результаты расчетов позволяют предположить механизм формирования электродного потенциала медьсодержащего электроноионообменника. Первоначально в результате ионного обмена H^+–Cu^{2+} изменяется соотношение концентрации ионов меди (II) во внутреннем и внешнем растворах. Равновесие ионного обмена достигается раньше, чем устанавливается общий электродный потенциал. Возникающий на границе электроноионообменника и внешнего раствора потенциал Доннана поддерживает высокую концентрацию ионов меди (II) во внутреннем растворе, что облегчает перекристаллизацию объемно распределенных частиц. По истечении длительного времени процесс перекристаллизации замедляется настолько, что электродный потенциал принимает практически постоянное значение, близкое к равновесному потенциалу пары Cu^{2+}/Cu.

Близость стационарных потенциалов компактного медного электрода и медьсодержащего электроноионообменника в Cu^{2+}-форме свидетельствует о равновесии между всеми частями системы. Если хотя бы одна часть исследуемого электрода не была в равновесии с остальными, то процесс переноса частиц между фазами отразился бы на значениях потенциала ЭИ-21 в виде зависимости $E(t)$. Действительно, если реализуется равновесие между токоотводом, частицами меди электроноионообменника и внешним раствором, а внешний раствор находится в равновесии с внутренним, то и другие части системы находятся в равновесии с внутренним раствором. Отсюда следует, что в установлении электродного потенциала участвуют все компоненты электроноионообменника. Смещение потенциала ЭИ-21 относительно компактного медного электрода происходит за счет дисперсного состояния меди и соответствует рассчитанному значению ΔE_S, а сам потенциал находится в такой же зависимости от концентрации внешнего раствора, как и компактный медный электрод.

Таким образом, в основе формирования потенциала электроноионообменника лежат взаимосвязанные процессы электронного и ионного обмена. В результате ионного обмена во внутренний раствор электроноионообменника поступают потенциалопределяющие ионы меди (II), участвующие в установлении электрохимического равновесия на кристаллических центрах. Роль потенциала Доннана сводится к поддержанию устойчивости внутренней среды, что обеспечивает отклик измеряемого электродного потенциала металлсодержащего электроноионообменника на дисперсность металлического компонента и концентрацию потенциалопределяющих ионов металла во внешнем растворе.

Работа выполнена при поддержке Президента РФ (грант № МК-1835.2003.03) и Конкурсного центра фундаментального естествознания (грант А 04-2.11-33).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* Электрохимия. М.: Химия, 2001. 624 с.
2. *Кравченко Т.А., Соцкая Н.В., Крысанов В.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 134.
3. *Кравченко Т.А., Золотухина Е.В., Крысанов В.А.* // Там же. 2004. Т. 78. № 8. С. 1512.
4. *Buck R.P., Sandifer J.R.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 17. P. 2122.
5. *Buck R.P.* // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 219. № 1–2. P. 23.
6. *Buck R.P.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 14. P. 4196.

7. *Buck R.P.* // Ibid. 1988. V. 92. № 18. P. 6445.
8. *Naegeli R., Redepenning J., Anson F.C.* // Ibid. 1986. V. 90. № 18. P. 6227.
9. *Redepenning J., Tunison H.M., Finklea H.O.* // Langmuir. 1993. V. 9. № 5. P. 1404.
10. *Redepenning J., Miller B.R., Burnham S.* // Anal. Chem. 1994. V. 66. № 9. P. 1560.
11. *Redepenning J., Tunison H.M., Moy J.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 17. P. 2426.
12. Иониты: Каталог. Черкассы: Отд-ние НИИЭТ хим., 1980. 36 с.
13. *Кравченко Т.А., Золотухина Е.В., Крысанов В.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1817.
14. *Мустафин И.С., Фрумина Н.С., Интелегатор М.Д.* Ассортимент реактивов на медь. М.: НИИТЭХИМ, 1969. 86 с.
15. *Новаковский В.М., Иксанов Б.А., Толстая М.А., Хохлачева Н.М.* // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 4. С. 565.
16. *Chi Qijin, Zhang Jindong, Friis Esben P. et al.* // Electrochem. Comm. 1999. № 3–4. V. 1. P. 91.
17. *Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К.* // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 3. С. 355.
18. *Добош Д.* Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. С. 223–238.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 723–728

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 535.37

УШИРЕНИЕ ПОЛОС ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ И КИНЕТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДАПОКСИЛА

© 2006 г. В. И. Томин, К. Хубиш, А. В. Новожилов

Институт физики Поморанского педагогического университета в Слупске, Польша

E-mail: tomin@if.pap.edu.pl

Поступила в редакцию 22.04.2005 г.

Изучены стационарные спектры при селективном возбуждении, а также временные характеристики затухания люминесценции дапоксила в полярных растворах при возбуждении излучением пикосекундной длительности. Обнаружена существенная спектральная неоднородность стационарных спектров поглощения и люминесценции, которая наиболее сильно проявляется при повышенной вязкости раствора. Методом сольватохромии оценено изменение дипольного момента дапоксила при электронном переходе (18 ± 3 D). Сделан вывод, что временные характеристики затухания свечения и длинноволновое смещение во времени его мгновенных спектров связаны с межмолекулярной ориентационной релаксацией молекул раствора.

Прогресс в развитии экспериментальных техник детектирования различных процессов, прежде всего люминесцентных, привел к развитию достаточно широко доступных методов исследования разнообразных физико-химических объектов и сложных биологических систем, что расширило области их применения. В связи с этим в последнее время усиливается интерес к растворам органических молекул, которые находят все более широкое применение в физико-химических исследованиях в качестве флуоресцентных зондов для изучения pH, полярности, микровязкости, тестирования сайтов как в органических растворах, так и для анализа живых клеток, мембран и других биологических систем [1–4].

Особый интерес привлекают молекулы с сильно изменяющейся при возбуждении полярностью, поскольку обладают сильной чувствительностью к изменению параметров окружения [2, 4–6]. Недавно фирмой Molecular Probes Inc. синтезирован новый химический молекулярный зонд на основе дапоксиловых красителей (дапоксил-2,5-дифенилоксазол): дапоксил(2-аминоэтил)-сульфонамид. Он назван суперзондом в связи с большим коэффициентом экстинкции, значительным квантовым выходом флуоресценции, большим стоксовым сдвигом, хорошей фотостабильностью, длинноволновым расположением спектров поглощения и люминесценции, а также сильной зависимостью его характеристик от физических свойств окружения [3, 7]. Будем в дальнейшем называть этот зонд просто дапоксилом (Д) в соответствии с его торговой маркой.

Характерная особенность жидких, заполимеризованных молекулярных систем и биообъектов – неизбежные тепловые флуктуации и структурная гетерогенность, приводящие к уширению спектров находящихся в этих системах люминесцирующих зондов [2, 8–13]. В настоящее время модель, учитывающая уширение спектров считается наиболее информационной. Она основана на учете межмолекулярных взаимодействий зонда с окружением. Следовательно, по спектральным свойствам зондов в образце можно получать ценную информацию о физико-химических свойствах, в том числе статистических, о местах их локализации. Сильные сольватохромные зависимости спектров Д прямо указывают на значительное изменение его полярности при возбуждении и возможность уширения спектров. В то же время исследования этих свойств в литературе практически отсутствуют. В связи с этим представляло интерес выяснить характеристики предполагаемого уширения, чтобы решить вопрос о выборе применяемой для интерпретации опытных данных модели зонда.

В настоящей работе представлены результаты изучения стационарных спектров Д при селективном возбуждении, а также временные характеристики затухания его люминесценции в полярных растворах при пикосекундном возбуждении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были растворы Д ("ч.д.а.", Molecular Probes Inc.) в полярных растворителях при концентрациях 10^{-4} М в различных растворителях спектральной степени чистоты. Д представляет из себя водорастворимый краситель. Донорно-акцепторные группы создают достаточно большое изменение дипольного электрического момента при электронных переходах благодаря легкой делокализации электронной плотности

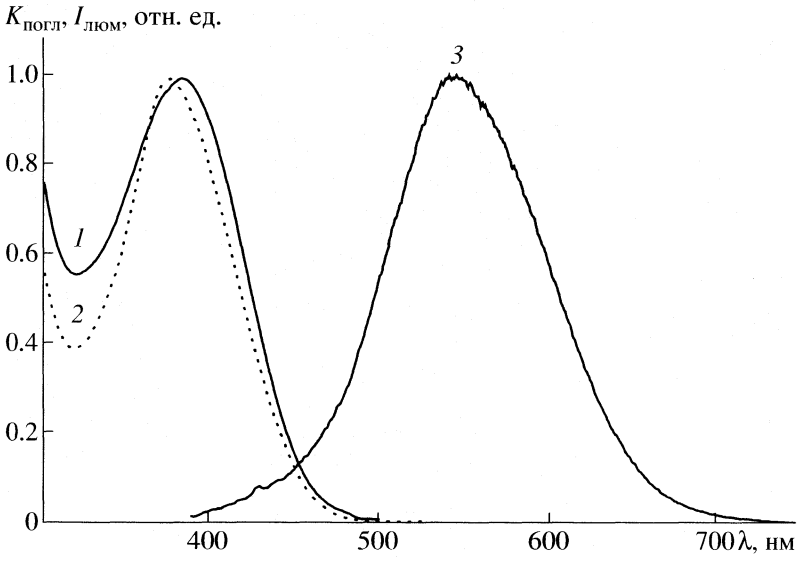


Рис. 1. Стационарные спектры поглощения (*1*), возбуждения (*2*) люминесценции (*3*) Д в глицерине. Возбуждение люминесценции в максимуме полосы поглощения на длине волны 370 нм, а регистрация свечения при записи спектра возбуждения осуществлялась на длине волны 540 нм.

между остатком диметиламина и сульфоновой группой, в результате чего и возникает сильная зависимость спектров эмиссии от свойств окружения.

Измерения стационарных спектров излучения и поглощения производили на спектрофлуориметре HITACHI F-2500 и спектрофотометре HITACHI U-2010. Изучали временные свойства свечения по импульсной методике с использованием измерительной аппаратуры фирмы PicoQuant. Возбуждение осуществляли импульсами длительностью 65 пс полупроводникового лазера с длиной волны 403 нм и вертикальной поляризацией излучения, а регистрацию затухания вторичного излучения выполняли под магическим углом 54.7°. Деконволюцию накопленных импульсных сигналов свечения производили с помощью стандартных программ PicoQuantFluoFit с использованием метода наименьших квадратов. Более подробное описание экспериментальной установки можно найти в [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучены спектры в пяти различных растворителях: тетрагидрофуране (ТГФ), бутилонитриле, этаноле, циклогексаноле и глицерине. На рис. 1 изображены спектры поглощения и люминесценции Д в глицерине при стоксовом возбуждении в максимуме полосы возбуждения $\lambda_{возб}$ = 370 нм. Спектры возбуждения, приведенные также на рис. 1, находятся в области поглощения их полосы, и всегда их полосы у́же полос поглощения. Так, полуширина зарегистрированного на длине волны 540 нм спектра возбуждения составляет около 80 нм, в то время как аналогичная величина для поглощения составляет 104 нм.

Увеличение полярности растворителя (ε = 7.3 в ТГФ и 42 в глицерине) сопровождается сольватохромным смещением максимума люминесценции (от 500 до 540 нм), а форма полосы становится более асимметричной. Полуширина полосы излучения тоже заметно возрастает (от 68 нм в ТГФ до 92 нм в глицерине).

Для выяснения характеристик предполагаемого спектрального уширения были измерены зависимости спектров свечения от частоты возбуждения. Оказалось, что такие зависимости обнаруживаются и наиболее сильны в растворителях с повышенной вязкостью. На рис. 2 представлены спектры спонтанного излучения при стоксовом (370 нм) и далеком антистоксовом возбуждении ($\lambda_{возб}$ = 470 нм). Переход к возбуждению свечения на длинноволновом склоне поглощения приводит к смещению его спектра в сторону красных длин волн на ~15 нм. Эти зависимости представлены на рис. 3 для Д в глицерине и циклогексаноле. Как видно, характер смещения длины волны максимума люминесценции $\lambda_{люм}^{max}$ ($\lambda_{возб}$) в обоих растворителях является плавным, наиболее сильное смещение наблюдается в глицерине в диапазоне изменения длин волн возбуждения 370–450 нм, для $\lambda <$ < 370 нм влияние величины $\lambda_{возб}$ на контур испускания отсутствует. Вместе с батохромным смещением происходит заметное сужение полуширины полосы: для глицерина она падает от 92 нм при $\lambda_{возб}$ = 370 нм до 85 нм при $\lambda_{возб}$ = 470 нм. Подобные, но более слабые изменения видны и в менее вязком циклогексаноле.

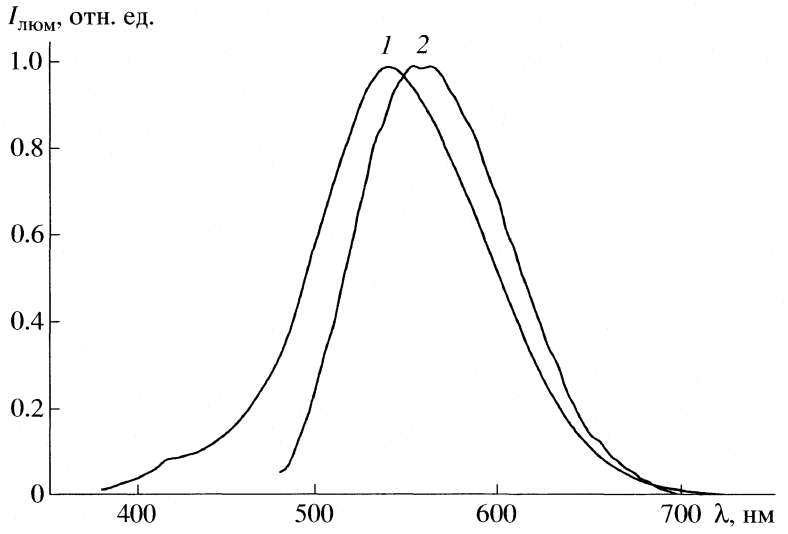


Рис. 2. Спектры люминесценции Д для различных длин волн возбуждения λ_{ex} = 370 (*1*) и 470 нм (*2*).

Представленные на рис. 2 и 3 спектры свечения и его характеристики для разных длин волн возбуждения существенно различаются, что указывает на присутствие в растворе молекулярных форм Д с различающимися спектрами. Спектр в целом сдвигается (одновременно сужаясь) в длинноволновую область с ростом длины волны возбуждения, отметим, однако, что во всех случаях наблюдаемые спектры лежат в пределах диапазона регистрации люминесценции при нормальном возбуждении в максимуме поглощения (так называемый λ-onset of the fluorescence spectra). Это означает, что раствор Д представляет собой спектрально неоднородную систему. Сужение полосы возбуждения (рис. 1) по сравнению с полосой поглощения также непосредственно указывает на его неоднородный характер. Подобные закономерности неплохо изучены на производных фталимида и некоторых других люминофоров [2, 10, 11], а в последние годы и на системах с переносом заряда в возбужденном состоянии – *n*-диметиламинобензонитриле и лаурдане.

Величина спектральной неоднородности может быть охарактеризована полушириной Δν спектрального распределения 0–0-переходов и оценена по простой формуле [8]

$$\Delta\nu = (\Delta\mu/h)(2fkT)^{1/2}. \qquad (1)$$

Здесь $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$ – разность дипольных моментов в основном (μ_g) и возбужденном (μ_e) состояниях; h – постоянная Планка, f – фактор реакции полости, k – постоянная Больцмана, а T – абсолютная температура раствора. Фактор реакции в формуле (1) в рамках модели Онсагера можно приближенно записать

$$f = 2(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)a^3, \qquad (2)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость, а a – радиус сферы Онсагера.

Дипольные моменты зонда вычисляются с помощью известных соотношений сольватохромии [15–17] по сдвигам спектров в различных растворителях. Для оценки полуширины распределения по (1) достаточно знать лишь разность дипольных моментов Δμ, входящую в соотношение, например, Бахшиева–Кавского [15, 17] для смещения

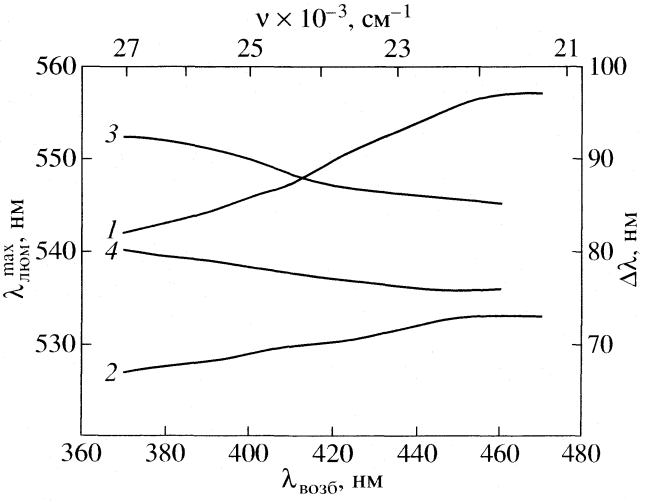


Рис. 3. Зависимости максимумов люминесценции (*1*, *2*) и полуширин спектров люминесценции Д (*3*, *4*) в глицерине (*1*, *3*) и циклогексаноле (*2*, *4*) от длины волны возбуждения.

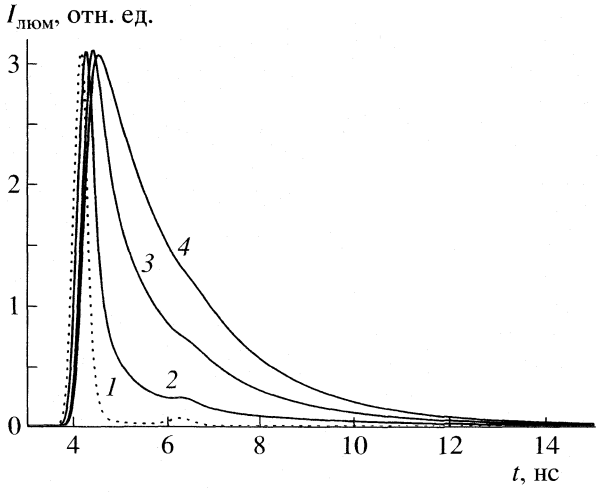


Рис. 4. Импульсы возбуждения пикосекундного лазера (*1*) и люминесценции (*2–4*) дапоксила в глицерине для различных длин волн регистрации $\lambda_{рег}$ = 480 (*2*), 550 (*3*) и 600 нм (*4*).

разности максимумов поглощения $\tilde{\nu}_a$ и люминесценции $\tilde{\nu}_l$:

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_l = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} D(\varepsilon, n), \qquad (3)$$

где n – показатель преломления, а $D(\varepsilon, n)$ – функция полярности:

$$D(\varepsilon, n) = \frac{2n^2+1}{n^2+2}\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2}\right). \qquad (4)$$

Вычисленная с помощью формул (3) и (4) величина $\Delta\mu$ для Д составляет 18 ± 3 Д, если радиус a_0 = = 1.145 нм (на основе структурной формулы). Используя приведенные выше значения параметров для Д в глицерине и его диэлектрическую постоянную ($\varepsilon \sim 40$), находим по формуле (1) с учетом (2), что полуширина спектрального уширения составляет ≈640 см$^{-1}$ и неплохо соответствует батохромному сдвигу спектров люминесценции ~570 см$^{-1}$ (или 15 нм на рис. 2).

Неоднородное уширение статического характера существует [2, 8, 15, 16] при условии медленной переориентации молекул раствора t_p за время жизни τ возбужденного состояния

$$t_p \geq \tau. \qquad (5)$$

В связи с этим представляло интерес выяснить кинетические характеристики межмолекулярной релаксации в возбужденном состоянии и установить выполнимость неравенства (5).

Импульсы свечения представлены на рис. 4 вместе с импульсом возбуждающего лазера. Как видно, импульс свечения удлиняется заметно, и его максимум смещается с сторону бóльших времен с ростом длины волны регистрации. Конкретный закон затухания дает нам деконволюция полученных сигналов, результаты которой представлены в таблице. Затухание в различных участках спектра излучения раствора в глицерине показывает некоторые закономерности. Как видно из таблицы, во всех случаях имеются три компоненты, из них наиболее надежными следует считать более длительные (>0.5 нс). Вторая и третья составляющие практически регулярно растут с длиной волны в диапазоне 480–630 нм в границах 0.56–1.8 и 2.4–3.4 нс. Отметим также достаточно стабильную длительную компоненту 2.9 ± 0.5 нс, присутствующую на всех участках регистрации, кроме λ = 600 нм. Ее следует отнести к возбужденному состоянию зонда. Остальные компоненты свечения связаны с процессами релаксации, заселения

Параметры разложения кинетики затухания свечения Д в глицерине ($c = 10^{-4}$ моль/л) на три экспоненциальные компоненты (A_i и τ_i – амплитуда и временная константа затухания i-й компоненты, $\lambda_{рег}$ – длина волны свечения)

$\lambda_{рег}$	A_1	τ_1, нс	A_2	τ_2, нс	A_3	τ_3, нс	χ^2	$\langle t \rangle$
480	14191.04	0.56	2680.47	3.16	119830.8	0.09	1.29	1.17
500	88265.73	0.11	3728.42	2.99	16011.11	0.65	1.45	1.31
520	5876.30	2.79	18409.02	0.81	64534.89	0.15	1.55	1.44
540	44462.03	0.18	8290.34	2.59	19836.35	0.96	1.57	1.56
560	22490.11	1.17	10791.92	2.49	27159.34	0.22	1.22	1.68
580	14474.62	2.36	25036.80	1.28	14978.96	0.18	1.22	1.77
600	18.71	9.62	15248.12	2.30	27955.48	1.51	1.12	1.89
620	–12328.92	0.35	50004.22	1.74	4310.53	2.89	1.26	1.95
630	–16693.96	0.36	1616.34	3.37	54553.29	1.81	1.25	1.98

и опустошения различных промежуточных молекулярных состояний. Так, начиная с длины волны 610 нм присутствует заметная самая "короткая" компонента с отрицательной амплитудой A_1, которая отвечает за заселение длинноволновых люминесцирующих состояний вследствие релаксационного прихода из других состояний. Средние значения времени жизни $\langle t \rangle$ для всех волн регистрации (480–630 нм) показывают определенную зависимость – рост с длиной волны от ~1.17 до ~1.98 нс.

Рост $\langle t \rangle$ позволяет считать, что мгновенные спектры испускания должны во времени смещаться в длинноволновую область. Мы выполнили построение таких спектров на основе соответствующей обработки (см., например, [16]) измеренных импульсов свечения. Полученные результаты представлены на рис. 5. Как видно, в момент 0.1 нс (после максимума возбуждения) в спектре свечения просматриваются главный максимум испускания около 525 нм, второй – вблизи 550 нм и затем – сильное плечо вблизи 580 нм. Однако уже через 0.1 нс, т.е. в момент 0.2 нс, наиболее сильный максимум уже виден на длине волны 580 нм и сопровождается интенсивным плечом около 485 нм. Со временем это плечо падает, исчезая совсем уже в момент 2.0 нс, и весь спектр в целом смещается в длиноволновую область так, что его максимум уходит за границу регистрации 630 нм. За время ~10 нс спектр испытывает полный сдвиг более чем на 90 нм. Максимальное смещение осуществляется примерно (грубо!) за 1 нс. Эта величина позволяет заключить, что за изменение полосы излучения должны, в основном, отвечать межмолекулярные процессы. Так, по данным [18], время ориентационной релаксации глицерина при комнатной температуре составляет ~1 нс, что в целом неплохо соответствует времени релаксации наших спектров. Следовательно, в растворе дапоксила при $T \leq 295$ K выполняется условие медленной переориентации молекул (5), необходимое для наблюдения неоднородного уширения стационарными методами (рис. 2 и 3).

Таким образом, стационарные спектры люминесценции Д в растворах глицерина и циклогексанола демонстрируют заметную спектральную неоднородность спектров. Измеренные и рассчитанные для Д в глицерине полуширины распределения частот 0–0-переходов практически совпадают и составляют ~600 $см^{-1}$. Изменение дипольного электрического момента Д при электронном переходе оказалось очень значительным и составило 18 ± 3 D. Длительность люминесценции длинноволновых форм Д составляет 2.9 ± 0.5 нс, а длинноволновое временное смещение спектра коррелирует с процессами межмолекулярной ориентационной ориентации молекул, которая осуществляется, например, в глицерине за ~1 нс. В полярных растворах Д существует в виде набора химически идентичных

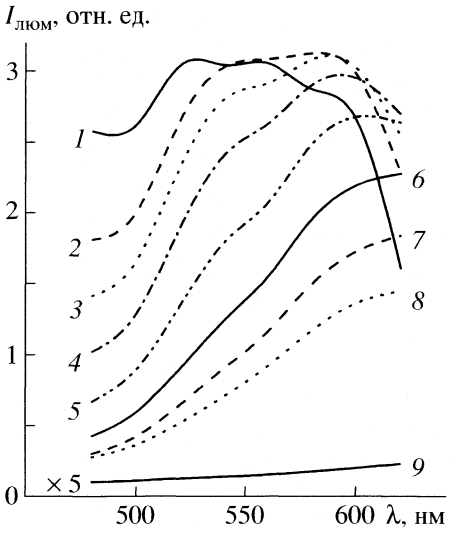


Рис. 5. Мгновенные спектры свечения дапоксила в глицерине в различные моменты регистрации: *1* – 0.1, *2* – 0.2, *3* – 0.3, *4* – 0.4, *5* – 0.6, *6* – 1.0, *7* – 1.5, *8* – 2.0, *9* – 10 нс.

сольватов с разными частотами 0–0-переходов. Природа уширения спектров связана с разнообразием структур сольватных оболочек зонда и, вероятно, наличием различных его конформеров, поскольку его диметиламиновая группа обладает возможностью поворота вокруг одинарной N–C-связи.

Авторы выражают благодарность Поморанскому педагогическому университету в Слупске за финансирование работы (проект BW 6/20/04), П. Квеку – за кинетические измерения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Добрецов Г.Е.* Флуоресцирующие зонды в исследованиях клеток, мембран и липопротеидов. М.: Наука, 1989. С. 276.
2. *Demchenko A.P.* // J. Lumin. 2002. V. 17. P. 19.
3. *Haugland R.P.* Handbook of Fluorescent Probes and Reseach Products. Molecular Probes Inc., 9th edition. 2003. P. 966.
4. *Grabowski R., Rotkiewicz K., Rettig W.* // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 3899.
5. *Lippert E., Rettig W., Bonacic-Koutecky V. et al.* // Adv. Chem. Phys. 1987. V. 68. P. 1.
6. *Lippert E., Luder W., Boos H.* // Advances in Molecular Spectroscopy / Ed. by A. Mangini. Oxford: Pergamon Press, 1962. P. 1.
7. *Diwu Z., Lu Y.X., Zhang C.L. et al.* // Photochem. Photobiol. 1997. V. 66. P. 424.

8. *Nemkovich N.A., Rubinov A.N., Tomin V.I.* // Topics in Fluorescence Spectroscopy // Ed. by J.R. Lakowicz. N.Y.: Plenum Press, 1991. V. 2. P. 367.
9. *Томин В.И., Рубинов А.Н.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 35. С. 237.
10. *Tomin V.I., Rubinov A.N.* // J. Lumin. 1982. V. 26. P. 377.
11. *Томин В.И., Хубиш К.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2003. Т. 70. № 5. С. 706.
12. *Tomin W.I., Hubisz K., Mudryk Z.* // Z. Naturforsch. 2003. V. 58a. P. 529.
13. *Tomin V.I., Brozis M., Heldt J.* // Ibid. 2003. B. 58a. S. 109.
14. *Kwiek P., Gondek G., Kowalska A. et al.* // A. Biochem. Pol. 2003. V. 50. № 4. P. 1.
15. *Бахшиев Н.Г.* Спектроскопия ММВ. Л.: Наука, 1970. С. 265.
16. *Лакович Дж.* Принципы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. С. 496.
17. *Bilot L., Kawski A.* // Z. Naturforsch. 1962. B17a. P. 621.
18. *Черкасов А.С., Драгнева Г.И.* // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 10. № 4. С. 466.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 729–732

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.141;547.35;547.558.1;542.91;548.737

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ 9-(ТРИМЕТИЛСТАННИЛ)АНТРАЦЕНА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2006 г. **В. Л. Иванов*, В. А. Рознятовский**, Н. Н. Землянский***, И. В. Борисова***, Ю. А. Устынюк*, А. Л. Бучаченко***

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*
E-mail: ivanov@photo.chem.msu.ru
***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Центр магнитной томографии и спектроскопии*
E-mail: vit.rozn@nmr.chem.msu.su
****Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва*
Поступила в редакцию 27.05.2005 г.

Синтезирован 9-(триметилстаннил)антрацен (**1**) и изучен его фотолиз при облучении светом с длиной волны 365 нм. Установлено, что в апротонных растворителях происходит димеризация **1** по положениям 9 и 10 с образованием димера (**2**) "голова к хвосту", в спиртах основным направлением фотолиза становится протолиз связи C–Sn с образованием антрацена. Определены квантовые выходы фотореакции, времена жизни и квантовые выходы флуоресценции для **1**.

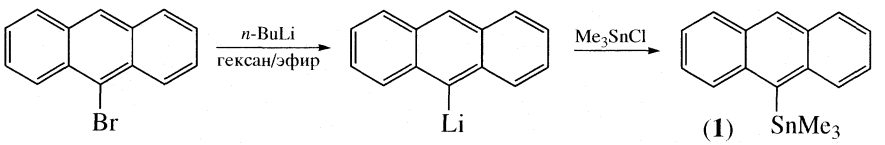
Фотохимия производных антрацена широко изучается на протяжении многих лет. При облучении антрацена и его замещенных происходит димеризация с образованием новых углерод-углеродных связей по положениям 9 и 10 [1–3]. При этом потеря ароматичности средних колец приводит к исчезновению полосы поглощения антрацена в области 300–400 нм и появлению полосы поглощения в области 270 нм. При облучении в полосе 270 нм или при термолизе фотодимера происходит его распад с образованием исходной молекулы. Такая обратимость фотодимеризации позволяет использовать производные антрацена в качестве фотохромных материалов. В данной работе мы провели синтез 9-(триметилстаннил)антрацена (**1**) и исследовали его фотохимическое поведение в различных растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре AVANCE 600 фирмы Брукер с рабочей частотой 600 МГц для протонов в растворе ТГФ-d_8 фирмы Мерк с содержанием дейтерия 99.9%, который использовался без дополнительной очистки. Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре "Shimadzu UV-2101PC". Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре "Perkin Elmer LS 50". Времена жизни флуоресценции измеряли с помощью кинетического наносекундного спектрометра "Applied Optics SP-70". Коэффициент экстинкции последней полосы поглощения **1** при 385 нм, определенный в метаноле, равен 11000 ± 500 M^{-1} $см^{-1}$. Облучение **1** при концентрациях 2×10^{-4} М в различных растворителях проводили в кварцевых кюветах 10 × 10 мм светом ртутной лампы ДРШ-500 с фильтром для выделения ртутной линии 365 нм. Квантовые выходы фотохимических реакций рассчитывали из данных об изменениях спектров поглощения во время фотолиза и дозы поглощенного света с помощью программы "Mathcad 2001i".

Интенсивность поглощенного образцом света определяли с помощью фотоэлемента (Ф4), прокалиброванного по ферриоксалатному актинометру [4]. Для определения состава реакционной смеси методом ЯМР ^1H и ^{13}C выполняли параллельные эксперименты по облучению растворов **1** в ТГФ-d_8 в запаянных вакуумированных ампулах при концентрации 10 мас. %.

9-(Триметилстаннил)антрацен (**1**) синтезировали по реакции 9-антраценилллития, полученного согласно [5] с эквимолярным количеством триметилхлорстаннана



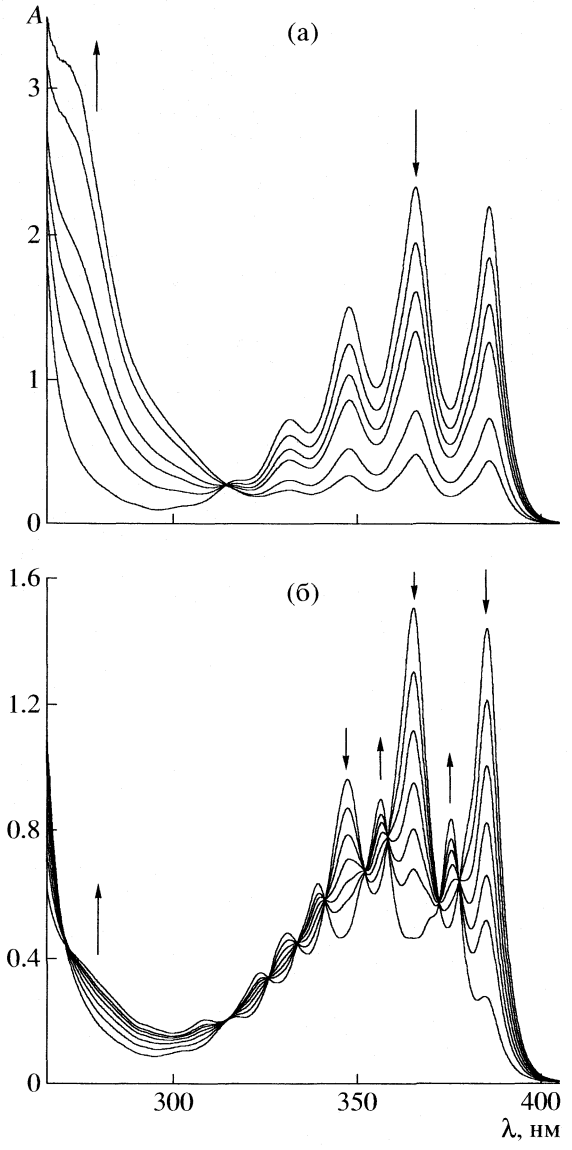


Рис. 1. Изменение спектра поглощения 9-(триметилстаннил)антрацена при облучении светом ртутной лампы 365 нм в ацетонитриле (а) и в метаноле (б).

К раствору 9-бромантрацена (3.15 г, 12.25 ммоль) в ~70 мл диэтилового эфира, свежеперегнанного над кетил-натрием в атмосфере аргона, при ~20°C и перемешивании прибавляли 7 мл 1.79 М раствора BuLi в гексане. После выпадения обильного желтоватого осадка смесь перемешивали 5 мин, прибавляли раствор Me_3SnCl (2.44 г, 12.25 ммоль) в 15 мл диэтилового эфира и оставляли на ~8 ч. Реакционную смесь разлагали водой, слои разделяли, органический слой дважды промывали водой до нейтральной реакции и высушивали над Na_2SO_4. Растворители удаляли в вакууме масляного насоса. Остаток кристаллизовали из 15 мл гексана при –12°C. Получили 1.51 г (36.2%) вещества в виде белых кристаллов с т. пл. 70.7–71.5°C.

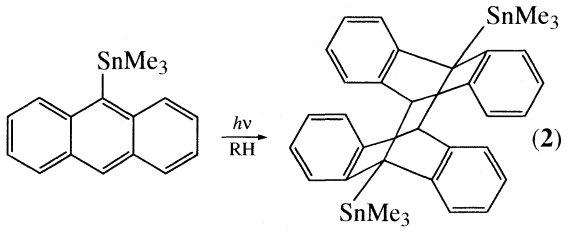
$C_{17}H_{18}Sn$. Найдено, %: C 59.53; H 5.24. Вычислено, %: C 59.88; H 5.32.

Спектр ЯМР ^1H, δ(м.д.): 0.658 (с. $\underline{Me}_3Sn$, $J_{(117Sn-1H)}$ = 52.2 Гц, $J_{(119Sn-1H)}$ = 54.0 Гц); 7.420 (т., $H_{2.7}$ или $H_{3.8}$); 7.469 (т., $H_{2.7}$ или $H_{3.8}$); 7.970 (д., $H_{1.8}$); 8.247 (д., $H_{4.5}$); 8.402 (с., H_{10}).

Спектр ЯМР ^{13}C, δ(м.д.): –4.55 (с. $\underline{Me}_3Sn$, $J_{(117Sn-13C)}$ = 332 Гц, $J_{(119Sn-13C)}$ = 347.1 Гц); 125.42 (C_6); 125.92 (C_7); 130.22 (C_{10}, $^1J_{(117,119Sn-13C)}$ = 4.4 Гц); 130.82 (C_1, $^1J_{(117Sn-13C)}$ = 38.9 Гц, $^1J_{(119Sn-13C)}$ = 40.2 Гц); 132.65 (C_{12}, $^1J_{(117Sn-13C)}$ = 39.0, Гц, $^1J_{(119Sn-13C)}$ = 40.7 Гц); 139.24 (C_{11}, $^1J_{(117Sn-13C)}$ = 28.4, Гц, $^1J_{(119Sn-13C)}$ = 27.3 Гц); 143.46 (C_9, $^1J_{(117Sn-13C)}$ = 456.3 Гц, $^1J_{(119Sn-13C)}$ = 477.4 Гц).

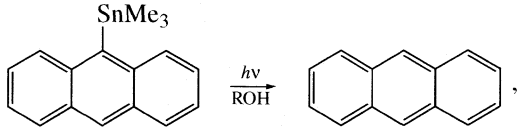
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При облучении **1** светом 365 нм в апротонных растворителях его полоса поглощения в спектре в области 300–400 нм постепенно уменьшается и появляется новая полоса при 270 нм (рис. 1а), что свидетельствует о протекании фотодимеризации [6]



В спектрах ЯМР реакционной смеси отчетливо регистрируется появление фотодимера "голова к хвосту" (**2**). В спектре ЯМР ^1H реакционной смеси появляется резонансный сигнал 3.6 м.д. ($^3J_{(117Sn-1H)}$ = = 71.5 Гц, $^3J_{(119Sn-1H)}$ = 73.0 Гц), принадлежащий протонам в центральном цикле при $C_{10, 10'}$.

При облучении **1** в спирте основной фотореакцией становится расщепление связи C–Sn с образованием антрацена



которое протекает на 80–90%. Фотодимеризация становится побочным процессом. Квантовые выходы фотодимеризации и образования антрацена в различных растворителях приведены в табл. 1. При расчете квантового выхода образования антрацена использовалось значение коэффициента экстинкции при 375 нм, равное 8500 M^{-1} $см^{-1}$ [7]. При использовании в качестве растворителя трифторэтанола реакция образования антрацена заметно протекает уже без облучения с константой

скорости 2.7×10^{-4} $с^{-1}$. При этом квантовый выход образования антрацена при облучении на порядок больше, чем для других спиртов (табл. 1).

Образование антрацена при фотовозбуждении **1** в спиртах может протекать по одному из двух механизмов. Основность ароматических молекул в возбужденном состоянии возрастает на несколько порядков [8], поэтому спирт может протонировать **1** в возбужденном состоянии по положению 9, подобно тому, как более сильные кислоты его протонируют в основном состоянии. Если к ацетонитрилу (5 мл) добавить одну каплю концентрированной уксусной кислоты, реакция образования антрацена наблюдается без облучения. Расщепление связи C–Sn в этом случае протекает при прямой атаке электрофила. Другой возможный механизм включает на первой стадии образование комплекса между молекулой спирта и возбужденной молекулой **1**, который далее распадается с синхронным разрывом связей Sn–C и RO–H. Эти два механизма ранее рассматривались авторами работы [9] как возможные в случае фотохимического расщепления спиртами 9-(триметилсилил)антрацена, кремниевого аналога **1**. Они нашли, что время жизни и квантовый выход флуоресценции 9-(триметилсилил)антрацена в метаноле были в 2 раза меньше, чем в ацетонитриле и в метилциклогексане, и на этом основании заключили, что фотопротонирование указанного соединения спиртом протекает по второму механизму.

Мы измерили квантовые выходы и времена жизни флуоресценции **1** в различных растворителях (табл. 2). Квантовые выходы флуоресценции **1** определяли с использованием в качестве стандарта антрацена, для которого квантовый выход флуоресценции равен 0.3 [10]. В отличие от результатов, полученных для 9-(триметилсилил)антрацена в [9], мы не обнаружили для **1** аномальных значений ни для квантовых выходов флуоресценции, ни для времен жизни в спиртах по сравнению с другими растворителями. Видно, что квантовые выходы образования антрацена при облучении **1** в спиртах (табл. 1) коррелируют со значениями pK спиртов. На основании полученных экспериментальных данных нельзя отдать предпочтение тому или иному механизму.

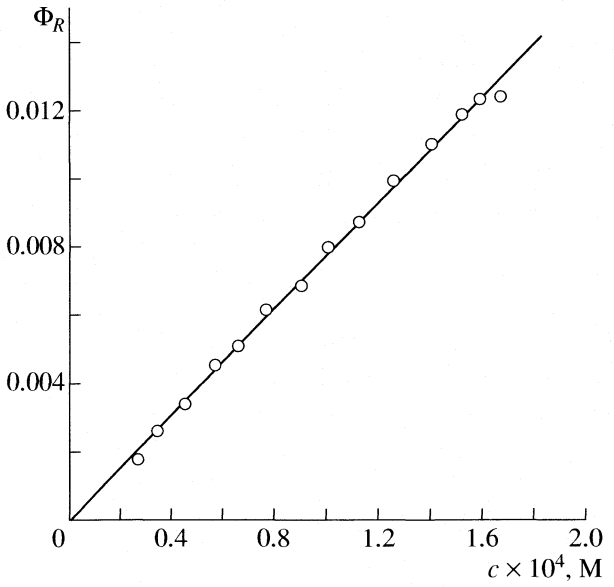


Рис. 2. Зависимость квантового выхода фотодимеризации 9-(триметилстаннил)антрацена в бензоле от его концентрации.

Квантовые выходы реакции димеризации **1** и его расщепления с образованием антрацена не меняются при продувке растворов аргоном. На этом основании можно заключить, что реагенты находятся в синглетном возбужденном состоянии. В связи с этим кинетическую схему фотодимеризации **1** можно записать следующим образом:

$$A + h\nu \longrightarrow A^* \quad (w_0),$$

Таблица 1. Квантовые выходы димеризации (Φ_1) и образования антрацена (Φ_2) при облучении 9-(триметилолово)антрацена светом ртутной лампы 365 нм в различных растворителях и значения pK спиртов

№	Растворитель	$\Phi_1 \times 10^2$	$\Phi_2 \times 10^2$	pK [11]
1	Гептан	0.21	–	
2	Бензол	0.37	–	
3	Ацетонитрил	3.35	–	
4	Метанол	0.6	4.8	15.22
5	Этанол	0.4	2.6	15.84
6	Изопропанол	0.24	0.72	16.94
7	Трифторэтанол	–	28	12.37

Примечание. Значения квантовых выходов приведены для концентрации 9-(триметилстаннил)антрацена, равной 1×10^{-4} М.

Таблица 2. Времена жизни (τ_0) и квантовые выходы флуоресценции (φ_{fl}) 9-(3метилолово)антрацена в различных растворителях

	Растворитель	$\tau_0 \times 10^9$, с	φ_{fl}
1	Метанол	3.0	0.13
2	Гептан	3.2	0.15
3	Этанол	3.5	0.17
4	*втор*-Бутанол	3.5	0.18
5	*изо*-Пропанол	3.8	0.19
6	Ацетонитрил	4.6	0.22
7	Бензол	5.6	0.3
8	Толуол	6.4	0.34

Примечание. Времена жизни и квантовые выходы флуоресценции определены с точностью 10%.

$$A^* \longrightarrow A \quad (k_0 = k_f + k_{isc}),$$
$$A^* + A \longrightarrow 2A \quad (k_d),$$
$$A^* + A \longrightarrow A_2 \quad (k_R),$$

где w_0 – скорость поглощения света образцом, k_f и k_{isc} – константы скорости флуоресценции и интеркомбинационной конверсии соответственно, k_d – константа скорости дезактивации возбужденной молекулы, k_R – константа скорости фотодимеризации.

Отсюда квантовый выход реакции фотодимеризации будет равен:

$$\Phi_R = \frac{(k_d + k_R)\tau_0[A]}{1 + (k_d + k_R)\tau_0[A]}\gamma, \quad (1)$$

где γ – предельный квантовый выход фотодимеризации, равный

$$\gamma = k_R/(k_d + k_R). \quad (2)$$

Поскольку реакция фотодимеризации проводилась при малых концентрациях **1** ($<3 \times 10^{-4}$ М), величина $(k_d + k_R)\tau_0[A]$ будет мала по сравнению с единицей, и квантовый выход реакции будет пропорционален концентрации **1**. На рис. 2 приведена зависимость квантового выхода фотодимеризации от концентрации **1**. Наблюдается хорошая линейная зависимость с наклоном, равным $(k_d + k_R)\tau_0\gamma$. Если предположить, что сумма констант скорости дезактивации и реакции димеризации равна диффузионной константе скорости (для бензола 1×10^{10} M^{-1} c^{-1} [12]), то исходя из наклона (рис. 2), равного 38.5 M^{-1}, можем оценить значение предельного квантового выхода фотодимеризации ~0.7; отсюда следует, что $k_R = 7 \times 10^9$ M^{-1} c^{-1}, а $k_d = 3 \times 10^9$ M^{-1} c^{-1}.

Таким образом, нами установлено, что при облучении 9-(триметилстаннил)антрацена (**1**) в апротонных растворителях протекает его димеризация, а в протонных растворителях (спиртах) основным процессом становится расщепление связи C–Sn с образованием антрацена, наряду с которым димеризация протекает как побочный процесс.

Авторы выражают благодарность профессору Б.М. Ужинову за измерения времен жизни флуоресценции и профессору А.Х. Воробьеву за помощь в приготовлении образцов для ЯМР-измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32652).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Becker H.D.* // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 145.
2. *Bouas-Laurent H., Castellan A., Desvergne J.-P., Lapouyade R.* // Chem. Soc. Rev. 2000. V. 29. P. 43.
3. *Bouas-Laurent H., Castellan A., Desvergne J.-P., Lapouyade R.* // Ibid. 2001. V. 30. P. 248.
4. *Hatchard C.G., Parker C.A.* // Proc. Roy. Soc. 1956. V. A235. P. 518.
5. *Михайлов Б.М.* // Изв. АН СССР. ОХН. 1948. С. 421.
6. *Desvergne J.-P., Lauret J., Bouas-Laurent H. et al.* // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1995. V. 114. P. 504.
7. *Штерн Э., Тиммонс К.* Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974. С. 150.
8. *Кузьмин М.Г., Иванов В.Л.* // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1969. Т. 4. С. 193–213.
9. *Desvergne J.-P., Bouas-Laurent H., Castellan A. et al.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 82.
10. *Паркер С.* Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. С. 251.
11. *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977. С. 112.
12. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 160.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 733–736

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.150.3

ВЛИЯНИЕ pH НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ЩЕЛОЧНОЙ ФОСФАТАЗЫ

© 2006 г. Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторак, Е. С. Чухрай, С. А. Федосов

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

Поступила в редакцию 14.06.2005 г.

Проведено исследование термостабильности IAP – кишечной щелочной фосфатазы из двух источников – быка и цыпленка в интервале значений pH 6.7–9.0 при температуре 60°C. Показано, что оптимумы стабильности (pH 7.5) и активности (pH 9.0) не совпадают. Определена pH-зависимость элементарных констант скорости в диссоциативном процессе термоинактивации димеров IAP: k_1 (константы скорости диссоциации активных димеров E_2) и k_d (константы скорости денатурации неактивных мономеров). При pH 7.5 IAP наиболее стабильна, при повышении pH резко увеличивается k_1 и незначительно k_d. Сравнением значений констант скорости диссоциации k_1 и ассоциации k_{-1} показано, что их взаимозависимость определяет нестабильность активного фермента при кислых и щелочных значениях pH; нестабильность неактивных мономеров в меньшей степени зависит от pH. При анализе термостабильности IAP из цыпленка при оптимальном значении pH в интервале температур 55–60°C установлено, что процессу термоинактивации отвечает трехстадийная кинетика, характеризующаяся индукционным периодом, стадией диссоциации и стадией денатурации. На основании величины индукционного периода определено минимальное число скрытых стадий, предшествующих диссоциации E_2: 6, 4 и 3 при 55, 58 и 60°C соответственно.

Изучение механизмов инактивации ферментов – перспективная и важная область энзимологии. Потеря ферментом каталитической активности связана с разрушением межсубъединичного контакта в его активной глобуле, которое может осуществляться в несколько стадий. Строение межсубъединичного контакта щелочной фосфатазы с привлечением данных рентгеноструктурного анализа исследовано ранее на примере бактериального фермента из *Escherichia coli* (ECAP) [1], для которого была известна трехмерная структура [2]. Определение трехмерной структуры щелочной фосфатазы из плаценты человека (PLAP) [3] позволило получить более полные представления о щелочных фосфатазах высших организмов и сравнить их с бактериальным ферментом. Оба фермента представляют собой димеры с большим межбелковым контактом между двумя идентичными мономерами. Активный центр содержит два катиона цинка и один катион магния.

Кроме трехмерных структур PLAP и ECAP исследована трехмерная структура щелочной фосфатазы креветки [4]. Структура щелочной фосфатазы креветки очень похожа на трехмерную структуру PLAP, однако, в активном центре отсутствует ион магния, который заменен еще одним ионом цинка. Наличие обширного межсубъединичного контактного участка в димерах щелочной фосфатазы животного происхождения определяет структуру конформационного замка, разрушение которого приводит к возникновению неактивных мономеров. Устойчивость этой структуры проанализирована в настоящей работе на примере кишечных щелочных фосфатаз (IAP) быка и цыпленка. Поскольку воздействие pH и температуры на ферменты относится к существенным инактивирующим факторам, представляло интерес провести подробное исследование влияния этих факторов на стабильность изучаемого фермента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетические кривые термоинактивации IAP в координатах уравнения первого порядка при 60°C и различных pH имеют точку "излома". Наличие точки излома при $t = \tau$ на кинетических кривых – одно из свидетельств о диссоциативном механизме термоинактивации [5]. Диссоциативная инактивация – процесс, при котором кинетически необратимому изменению мономеров предшествуют обратимые стадии диссоциации олигомеров. IAP – олигомерный фермент, каталитически активной формой которого являются димеры. В условиях нашего эксперимента происходит распад димерного белка E_2 по кинетической схеме:

$$\underset{\text{(каталитически активен)}}{E_2} \Leftarrow \frac{k_1}{k_{-1}} \Rightarrow \underset{\text{(неактивны)}}{2E_1} \xrightarrow{k_d} 2E_d. \qquad (1)$$

Здесь E_1 – мономерный белок, способный к обратимой ассоциации, а E_d – продукт необратимого (в данных условиях) изменения E_1. Белок E_d не способен к ассоциации с образованием функционально активного белкового комплекса E_2. Поло-

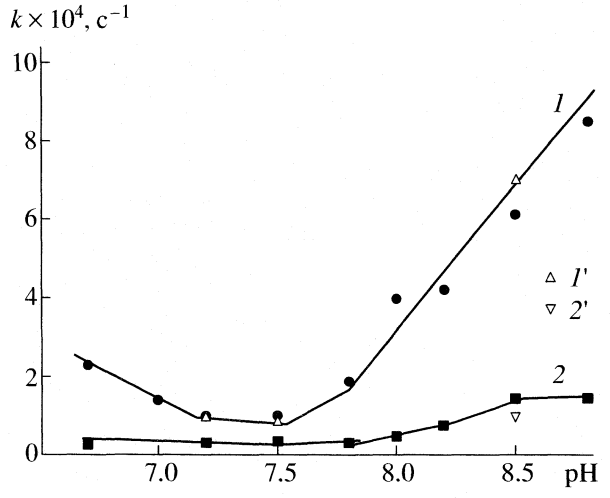


Рис. 1. Зависимости константы скорости диссоциации k_1 (*1*) и константы скорости денатурации k_d (*2*) IAP (из кишечника быка) от pH при 60°C; *1'* и *2'* – точки, полученные для IAP из кишечника цыпленка.

жение точек излома и наклоны кривых в координатах кинетического уравнения первого порядка позволяют определить [5] три элементарные константы кинетической схемы (1): две константы скорости (k_1, k_d) и константу равновесия $K_{дис}$ ($K_{дис} = k_1/k_{-1}$). Константу скорости диссоциации (k_1) определяли по начальному участку кинетических кривых (до точки излома). По наклону прямых после точки излома определяли эффективные константы скорости денатурации, связанные с k_d соотношением:

$$k_d = k_{эф}(v_0 + v_\tau)/2(v_0 - v_\tau),$$

где v_τ – скорость реакции (активность фермента) при значении $t = \tau$. Для расчета $K_{дис}$ использовали выражение:

$$K_{дис} = 4E_0(v_0 - v_\tau)^2/v_0 v_\tau,$$

где E_0 – начальная концентрация фермента. На рис. 1 и 2 приведены зависимости экспериментально определенных кинетических констант от pH среды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное исследование показало, что наибольшей стабильностью фермент обладает при pH 7.5, а наибольшей активностью – при значениях pH 8.5–9.0 (см. рис. 3). Как видно из рис. 1, константа скорости диссоциации (k_1) увеличивается почти на порядок с ростом pH от 7.5 до 9.0, а константа скорости денатурации (k_d) в тех же условиях возрастает только в 2 раза. При уменьшении значения pH среды от оптимального (7.5) до 6.7 также происходит незначительное увеличение константы скорости диссоциации димеров при неизменном значении константы скорости денатурации. Обнаруженная закономерность позволяет сделать вывод о решающей роли процесса диссоциации в стабилизации и дестабилизации фермента. Константы скорости диссоциации и денатурации для IAP быка и цыпленка имеют близкие значения (см. рис. 1). На рис. 2 показана зависимость от pH констант скорости диссоциации активных

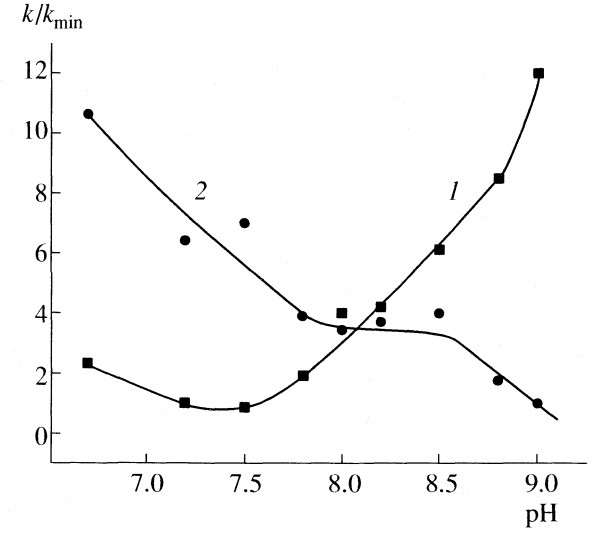


Рис. 2. Зависимости относительных значений константы скорости диссоциации k_1/k_{1min} (*1*) и константы скорости ассоциации белка k_{-1}/k_{-1min} (*2*) от pH для IAP (из кишечника быка) при 60°C.

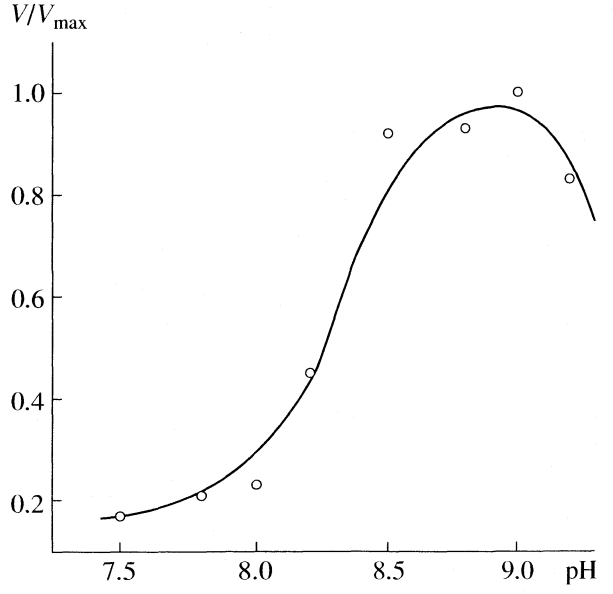
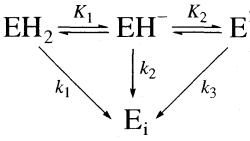


Рис. 3. Зависимость активности IAP из кишечника быка от pH.

димеров IAP и ассоциации мономеров щелочной фосфатазы (здесь k_{min} – константа скорости диссоциации (k_1) или ассоциации (k_{-1}) при pH 7.5).

Рассмотрим более подробно зависимость константы скорости диссоциации (k_1) от pH. Хорошо известно, что ферменты в растворах присутствуют в различных ионных формах, распределение которых зависит от pH и констант ионизации отдельных ионогенных групп. Используя подход Диксона–Михаэлиса [6], можно записать следующую кинетическую схему, объясняющую появление pH-оптимума термостабильности фермента:



(2)

Здесь E_i – инактивированный фермент.

В этой схеме частично ионизированная форма EH^- наиболее стабильна. Здесь K_1 и K_2 – константы равновесия ионизации; k_1, k_2 и k_3 – константы скорости диссоциации, характеризующие состояния EH_2, EH^- и E^{2-} соответственно.

В условиях равновесия между формами можно получить следующее выражение для константы скорости диссоциации, вычисляемой из опытных данных:

$$k_{эф} = \frac{k_1[H^+]/K_1 + k_2 + k_3K_2/[H^+]}{1 + [H^+]/K_1 + K_2/[H^+]}. \quad (3)$$

Поскольку согласно сделанному предположению, фермент в состоянии EH^- стабилен, можно принять $k_2 \approx 0$. Сделав это допущение, из уравнения (3) можно получить следующие приближенные выражения для констант скорости диссоциации в кислой и щелочной областях pH:

при $[H^+] \gg K_2$, $pH < pK_2$ (кислая область)

$$\frac{1}{k_{дис}} = \frac{K_1}{k_1}\frac{1}{[H^+]} + \frac{1}{k_1}, \quad (4)$$

здесь значение $k_{дис}$ увеличивается с ростом $[H^+]$;

при $[H^+] \ll K_1$, $pH > pK_1$ (щелочная область)

$$\frac{1}{k_{дис}} = \frac{[H^+]}{k_1K_2} + \frac{1}{k_3}, \quad (5)$$

здесь значение $k_{дис}$ уменьшается с ростом $[H^+]$.

Уравнения (4) и (5) можно использовать для определения кинетических и равновесных параметров из экспериментально определяемых констант скорости диссоциации фермента при разных pH. Обработка экспериментальных зависимостей дала следующие значения для кинетических параметров процесса термоинактивации: $k_1 = 5.5 \times 10^{-4}$ с$^{-1}$, $k_3 = 2.1 \times 10^{-3}$ с$^{-1}$, $pK_1 = 5.5$ и $pK_2 = 8.8$. Отношением угловых коэффициентов прямых (4) и (5) можно

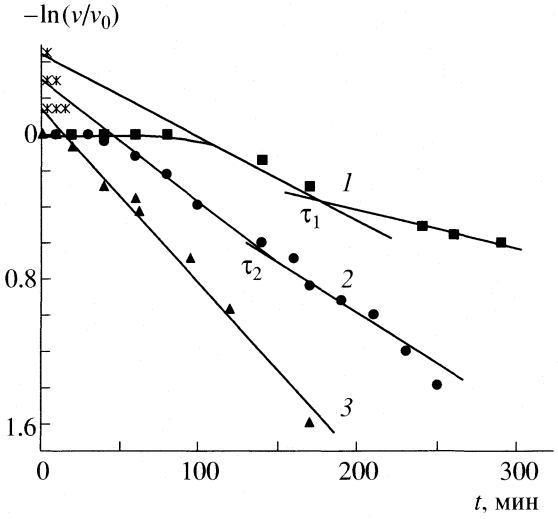


Рис. 4. Кинетика термоинактивации IAP (из кишечника цыплят) при pH 7.5 и 55 (*1*), 58 (*2*) и 60°C (*3*); τ_1 и τ_2 – точки "излома" на соответствующих кинетических кривых; звездочками отмечены значения $\ln(\delta_i + 1)$, $i = 1, 2$ и 3.

воспользоваться для уточнения величины pH, соответствующей минимальному значению $k_{дис}$. Экстремум функции (5) соответствует значению:

$$pH_{min} = [pK_1 + pK_2 + \lg(k_3/k_1)]/2 = 7.5.$$

Значение pH_{min}, рассчитанное по этой формуле оказалось равным 7.5, что соответствует найденному на опыте оптимальному для стабильности значению pH (см. рис. 1). Аналогичные исследования были проведены ранее [7] для β-галактозидазы.

В работах [1, 8] при исследовании строения межбелкового контакта в димере AP из *Escherichia coli* (ECAP) показано, что конформационный замок димера образуется тремя межбелковыми контактами – двумя периферическими и одним внутренним, элементы структуры которого связаны с активным центром фермента. Разрушение периферических контактов приводит к возникновению активного, но лабильного димера, диссоциирующего по уже обсуждавшейся схеме (1). В работе [9] показана возможность влиять на стабильность фермента заменой соответствующих аминокислотных остатков в контактном участке методом сайт-направленного мутагенеза. При сравнительном исследовании первичной структуры ECAP и IAP установлена идентичность их контактных участков, а, следовательно, и возможной структуры конформационного замка.

На рис. 4 приведены кинетические кривые термоинактивации IAP из цыпленка. Четко просматриваются начальные индукционные периоды, которым соответствуют безразмерное время индукции δ, позволяющее по методу, предложен-

Минимальное число стадий без потери активности (n) для IAP из цыпленка (А) и быка (Б), δ – безразмерное время индукции (см. рис. 4)

IAP	t, °C	δ	n
А	55	0.54	6
А	58	0.34	4
А	60	0.17	3
Б	60	0.18	3

ному в [5], вычислить минимальное число стадий n, предшествующих процессу инактивации по диссоциативной схеме (1). В работе [5] также дан подробный кинетический анализ кривой, имеющей индукционный период. Соответствующие данные представлены в таблице.

Полученные значения n при температурах 55 и 58°C превышают число контактов в конформационном замке ECAP [1], что может быть результатом образования ассоциатов типа активных тетрамеров и более крупных олигомеров. Повышение температуры приводит в первую очередь к разрушению этих неспецифических структур, и при 60°C их практически не остается. При этом величина $n = 3$ соответствует структуре конформационного замка ECAP, что позволяет судить об идентичности конформационного замка IAP из цыпленка и ECAP в согласии с данными [8].

В результате образования неспецифических олигомеров щелочной фосфатазы на киненетической кривой термоинактивации при 55°C (рис. 5) четко проявляются три кинетических режима: I – участок кривой, соответствующий явным и скрытым стадиям, предшествующим возникновению лабильных димеров; II – режим диссоциации лабильных димеров и III – денатурации мономеров. δ – величина безразмерного индукционного периода; τ – точка пересечения касательных к участкам кривых, характеризующих диссоциацию лабильных димеров и денатурацию мономеров (δ = = 0.11, $k_1 = 1.8 \times 10^{-5}$ с$^{-1}$; $k_d = 0.5 \times 10^{-5}$ с$^{-1}$). Наличие максимума на кинетической кривой показывает, что неспецифические олигомеры менее активны, чем димеры, стабилизированные конформационным замком. Диссоциация неспецифических олигомеров сопровождается повышением активности, а плавление конформационного замка и возникновение лабильных димеров – скрытые процессы, протекающие без изменения активности. Поскольку константа скорости диссоциации олигомеров значительно превышает константу скорости диссоциации лабильного димера, на кинетической кривой возникает максимум, который не проявляется при более высокой температуре вследствие крайней нестабильности олигомеров.

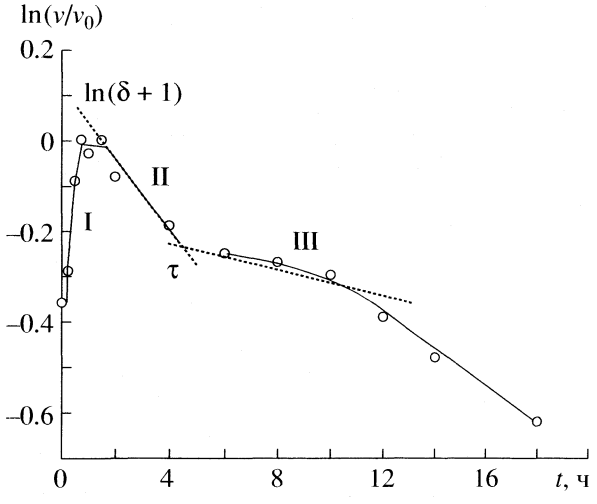


Рис. 5. Кинетика термоинактивации IAP (из кишечника быка) при 55°C и pH 7.5; I – участок кривой, соответствующий явным и скрытым стадиям, II – режим диссоциации лабильных димеров, III – стадия денатурации мономеров; δ – величина безразмерного индукционного периода; τ – точка "излома".

Таким образом, анализ зависимости от pH констант скорости диссоциации k_1 и ассоциации k_{-1} показал, что их взаимозависимость определяет нестабильность активного фермента при кислых и щелочных значениях pH. Нестабильность неактивных мономеров в меньшей степени зависит от pH. Показано, также, что оптимумы стабильности (pH 7.5) и активности (pH 9) не совпадают. Эти данные свидетельствуют о решающей роли конформационного замка в стабилизации активной димерной структуры фермента.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32144), за что авторы выражают свою благодарность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Poltorak O.M., Chukhray E.S., Torshin I.Y. et al.* // J. Mol. Catalysis. B: Enzymatic. 1999. V. 7. P. 165.
2. *Kim E.E., Wyckoff H.W.* // Clin. Chim. Acta. 1990. V. 186. P. 175.
3. *Le Du M.H., Stigbrand T., Taussig M.J. et al.* // J. Biol. Chem. 2001. V. 276. P. 9158.
4. *De Backer M., McSweeney S., Rasmussen H.B. et al.* // J. Mol. Biol. 2002. V. 318. P. 1265.
5. *Полторак О.М., Чухрай Е.С.* // Итоги науки и техники. Биотехнология. М..: ВИНИТИ, 1986. Т. 5. С. 50.
6. *Диксон М., Уэбб Э.* // Ферменты. М. 1982. Т. 1.
7. *Ташлицкий В.Н., Шишкин А.А., Атякшева Л.Ф. и др.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. С. 2568.
8. *Poltorak O.M., Chukhray E.S., Kozlenkov A.A. et al.* // J. Mol. Catalysis. B: Enzymatic. 1999. V. 7. P. 157.
9. *Kozlenkov A., Manes T., Hoylaerts M.F. et al.* //J. Biol. Chem. 2002. V. 277. P. 22992.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 737–742

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.213

О РЕЛАКСАЦИОННОЙ ТЕОРИИ СТЕКЛОВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

© 2006 г. Д. С. Сандитов, С. Ш. Сангадиев, Д. Н. Цыденова

Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

Российская академия наук, Сибирское отделение, Отдел физических проблем Бурятского научного центра, Улан-Удэ

E-mail: <sanditov@bsu.ru>

Поступила в редакцию 18.02.2005 г.

Предложен расчет константы в основном уравнении стеклования (устанавливающем связь между временем релаксации и скоростью охлаждения при температуре стеклования) с учетом температурной зависимости энергии активации в области перехода жидкость–стекло. Рассмотрен один из вариантов модификации основного уравнения стеклования. Обсуждено применение данного уравнения в релаксационной спектрометрии аморфных полимеров и неорганических стекол.

Природа перехода аморфного вещества из жидкого в твердое стеклообразное состояние остается во многом неясной [1–6]. Среди различных подходов к данному явлению важное место занимает релаксационная теория [1, 4], согласно которой, в процессе стеклования жидкости решающую роль играет соотношение между временем релаксации τ, характеризующим скорость перегруппировки кинетических единиц (атомов, молекул), и скоростью охлаждения жидкости $q = dT/dt$ [1]

$$q\tau_g = C, \qquad (1)$$

где τ_g – значение τ при температуре стеклования T_g, C – эмпирическая константа. Чем больше q, тем меньше τ_g при температуре перехода и, следовательно, тем выше T_g. Соотношение (1), которое иногда называют основным уравнением стеклования, используется для установления зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения [1], а также в других целях [2, 3]. Известны следующие значения C для аморфных органических полимеров $C \approx 10$ K, для силикатных стекол $C \approx 20$ K, а для кварцевого стекла $C \approx 40$ K.

Задача настоящей работы – показать, что приведенные значения C существенно завышены, и провести корректный и обоснованный расчет данной величины. Наряду с этим предлагается модификация основного уравнения стеклования, а также обсуждаются некоторые дискуссионные вопросы релаксационной теории стеклования.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Авторы [4] рассмотрели модель жидкости, состоящей из одинаковых кинетических единиц, которые могут находиться в основном и возбужденном состояниях и характеризуются временем релаксации τ. Изменение концентрации частиц n в возбужденном состоянии определяется кинетическим уравнением

$$dn/dT = (-1/q\tau)(n - n_0),$$

где n_0 – равновесное значение n. Решение этого уравнения и его анализ показывают, что при некоторой температуре T_g происходит замораживание n – стеклование системы. Условие стеклования выражается соотношением

$$(d\tau/dT)_{T=T_g} = -1/q. \qquad (2)$$

Релаксационная теория удовлетворительно описывает основные закономерности стеклования. Вместе с тем следует отметить, что она оказывается несостоятельной при объяснении ряда экспериментов, в которых проявляются более тонкие особенности, связанные с неравновесностью состояния, в частности, зависимость релаксации от температурно-временной предыстории формирования образцов (см. ссылки в работе [6]).

Авторы [4] ограничились простейшим уравнением времени релаксации, в котором энергия активации перехода частицы из основного в возбужденное состояние не зависит от температуры (U = const):

$$\tau = \tau_0 \exp(U/kT). \qquad (3)$$

Подставив эту зависимость в (2), они получили соотношение, которое совпадает с основным уравнением стеклования (1), если постоянная C имеет следующий физический смысл

$$C = kT_g^2/U. \qquad (4)$$

Приведенные выше значения C были получены по этой формуле. Предполагалось, что при $T = T_g$ время релаксации всех аморфных веществ одинаково $\tau = \tau_g = 10^2$ с и период колебания частицы около положения равновесия равен $\tau_0 = 10^{-12}$ с [3].

С учетом этих данных из уравнения времени релаксации (3) вытекает приближенное универсальное выражение, которое позволяет оценить постоянную C по температуре стеклования (4)

$$C = (kT_g/U)T_g \approx T_g/32. \quad (5)$$

Для аморфных полимеров с $T_g \approx 300$ K константа $C \approx 10$ K, а для силикатных стекол ($T_g \approx 800$ K) значение $C \approx 20$ K.

При таком подходе не учитывается температурная зависимость энергии активации в области стеклования. Вместе с тем известно, что при охлаждении стеклообразующей жидкости вблизи T_g наблюдается резкое возрастание энергии активации [5, 6]. Если в формуле для времени релаксации (3) энергию активации считать функцией температуры $U(T)$, то, повторив приведенные выше операции, нетрудно вывести основное уравнение стеклования с другой интерпретацией константы C:

$$C = \frac{kT_g^2}{U_g}\left[1 - \frac{T_g}{U_g}\left(\frac{dU}{dT}\right)_{T_g}\right]^{-1}, \quad (6)$$

где $U_g = U(T_g)$. При $U = \text{const}$ выражение в квадратной скобке равно единице и соотношение (6) переходит в равенство Волькенштейна–Птицына (4). Однако на самом деле $(dU/dT)_{T_g} < 0$, поскольку при $dT < 0$ значение $dU > 0$. Поэтому выражение в квадратных скобках больше единицы, откуда следует, что оценки C по формуле (4) завышены.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В области стеклования энергия активации как функция температуры удовлетворительно описывается эмпирическим соотношением (см. [5])

$$U = BkT/(T - T_0), \quad (7)$$

где B и T_0 – параметры известного уравнения Фогеля–Фульчера–Таммана (ФФТ) для вязкости. Величину U здесь следует рассматривать, по-видимому, как эффективную энергию активации (см. ниже). Использование этой зависимости $U(T)$ в соотношениях (2) и (3) приводит к следующему выражению для константы C:

$$C = (T_g - T_0)^2/B. \quad (8)$$

Для аморфных полимеров и силикатных стекол на основе данных о параметрах T_g, T_0 и B [2, 7–9], получаем соответственно оценки (табл. 1): $C \approx 1.3$ и ≈ 6 K, что существенно ниже значений (10 и 20 K), следующих из формулы (5), не учитывающей зависимость $U(T)$.

Для получения корректной оценки C лучше всего обратиться к уравнению Вильямса–Ландела–Ферри (ВЛФ) [10]

$$\ln a_T = -C_1\frac{T - T_g}{T - T_g + C_2},$$

которое хорошо описывает температурную зависимость времени релаксации и вязкости в области стеклования ($a_T = \tau/\tau_g = \eta/\eta_g$). Разрешив данное уравнение относительно зависимости $\tau(T)$ и подставив ее в условие стеклования (2), получим основное уравнение стеклования в виде

$$q\tau_g = C_2/C_1, \quad (9)$$

что позволяет рассчитать постоянную C по данным о параметрах уравнения ВЛФ

$$C = C_2/C_1. \quad (10)$$

В табл. 2 приведены значения C, рассчитанные нами по этой формуле. Как видно, у аморфных полимеров и силикатных стекол они равны соответственно C = 1–2 и 6–9 K, что находится в согласии с полученными выше результатами (табл. 1). Металлические стекла по значениям C = 2–4 K занимают промежуточное положение между аморфными полимерами и силикатными стеклами. Интересно заметить, что значение C = 1–1.8 K для стеклообразного селена (табл. 1 и 2), который принадлежит к классу неорганических стекол, совпадает с полученными для органических аморфных полимеров C = 1–2 K. Этот факт согласуется с представлением о том, что стеклообразный селен представляет собой линейный аморфный полимер со структурой из цепей –Se–Se–Se–.

Параметр C используется в релаксационной спектрометрии, например, при определении времени релаксации τ_g в формуле для так называемой эквивалентной частоты [2, 3]

$$\nu_{экв} \cong 1/2\pi\tau_g. \quad (11)$$

При частоте внешнего (механического, электрического) воздействия $\nu = \nu_{экв}$ температура динамического стеклования T_ν совпадает с температурой структурного стеклования: $T_g = T_\nu$. Величина τ_g в этом соотношении определяется по основному уравнению [2, 3]

$$\tau_g = C/q. \quad (12)$$

В связи с зависимостью температуры стеклования от скорости охлаждения $T_g(q)$ вводится стандартная скорость охлаждения (нагревания) q = 2 K/мин (0.033 K/с), которой соответствуют стандартная температура стеклования T_g и стандартное время релаксации τ_g [1–3]. Поскольку во всех странах мира применяется скорость охлаждения $q \approx$ 1–3 K/мин, фактически совпадающая со стандартной скоростью, можно принять, что имеющиеся в научной литературе экспериментальные данные относят-

Таблица 1. Постоянная C, рассчитанная по формуле (8) с учетом температурной зависимости энергии активации

Стекло	T_g, K	T_0, K	B, K	C, K	τ_g, с	$\nu_{экв} \times 10^4$, Гц	f_g	Литература
Na_2O–SiO_2								
Na_2O, мол. %								
0	1445	590	31300	23.3	706	2.3	0.027	[2]
10.4	877	591	10573	7.7	233	6.8	0.027	[7]
13.5	847	591	9213	7.1	215	7.4	0.028	[7]
16.5	815	548	9725	7.3	221	7.2	0.027	[7]
19.6	799	565	8349	6.5	197	8.1	0.028	[7]
34.1	725	594	3657	4.7	142	11.2	0.036	[7]
B_2O_3	500	340	3976	6.4	194	8.2	0.040	[2]
Ni	430	295	4700	3.8	115	13.8	0.029	[8]
$Ni_{62.4}Nb_{37.6}$	945	810	5380	3.3	100	15.9	0.025	[8]
$Fe_{89}B_{11}$	640	515	4625	3.4	103	15.4	0.027	[8]
Te	290	198	3790	2.2	67	23.8	0.024	[8]
Стеклообразный Se	305	241	2048	1.0	30	53.1	0.031	[2]
Поливинилацетат	305	258	1692	1.3	39	40.8	0.028	[2]
Натуральный каучук	300	262	2052	1.4	42	37.9	0.019	[2]
As_5Se_{95}	318	230	3834	2.0	60	26	0.023	[9]
$As_{30}Se_{70}$	384	265	3600	3.9	118	13	0.033	[9]
$As_{50}Se_{50}$	432	305	4794	3.4	103	156	0.026	[9]
$Ge_{10}As_{20}Se_{70}$	432	305	3546	4.5	136	12	0.036	[9]
$Ge_{20}As_{20}Se_{60}$	544	374	4547	6.4	194	8	0.037	[9]
$Ge_{30}As_{10}Se_{60}$	611	426	5117	6.7	203	8	0.036	[9]

Примечание. Величина f_g рассчитана по формуле $f_g = (T_g - T_0)/B$ [5].

ся к стандартным T_g и τ_g. Следует отметить, что зависимость T_g от q является сравнительно слабой [1, 3, 5].

В табл. 1 и 2 приведены результаты расчета стандартного времени релаксации τ_g на основе полученных нами данных о параметре C и стандартной скорости охлаждения. Для аморфных полимеров и неорганических стекол величина τ_g составляет соответственно

$$\tau_g = \frac{C}{q} = \frac{(1\text{–}1.5)\ \text{K}}{0.033\ \text{K/c}} \approx 30\text{–}45\ \text{с}, \qquad (13)$$

$$\tau_g = \frac{(6\text{–}8)\ \text{K}}{0.033\ \text{K/c}} \approx 2 \times 10^2\ \text{с}. \qquad (14)$$

В настоящее время для аморфных полимеров, как отмечалось выше, принимают C = 10 K и получают значение [2, 3]

$$\tau_g = \frac{10\ \text{K}}{0.033\ \text{K/c}} \approx 3 \times 10^2\ \text{с}, \qquad (15)$$

которое на порядок величины превышает истинное значение $\tau_g \approx$ 30–40 с (см. (13)).

В табл. 1 и 2 приведена эквивалентная частота

$$\nu_{экв} \cong 1/2\pi\tau_g \approx 10^{-3}\text{–}10^{-4}\ \text{Гц}.$$

Следовательно, только при малых частотах внешнего механического воздействия 10^{-3}–10^{-4} Гц величина T_v совпадает с T_g, т.е. происходят одновременно структурное и динамическое стеклования – замораживание одновременно топологического (структурного) и вязкого компонентов деформации.

Рассмотрим модификацию основного уравнения стеклования. С этой целью разделим обе части данного уравнения на температуру стеклования и введем обозначения:

$$q^* = \frac{q}{T_g} = \frac{1}{T_g}\left(\frac{dT}{dt}\right), \quad C^* = \frac{C}{T_g}, \qquad (16)$$

Таблица 2. Параметры уравнения ВЛФ и постоянная основного уравнения стеклования $C = C_2/C_1$ для аморфных полимеров, силикатных стекол и аморфных металлических сплавов

Стекло	T_g, K	C_1	C_2, K	C, K	τ_g, с	$\nu_{экв} \times 10^4$, Гц	$C^* \times 10^3$	f_g	Литература
Поливинилацетат	305	36	47	1.3	39	40.8	4	0.028	[10]
Натуральный каучук	300	38	54	1.4	42	37.9	5	0.026	[10]
Метакрилат этиловый	335	40	65	1.6	48	33.2	5	0.025	[10]
Трибутират целлюлозы в диметилфталате									
21%	188	48	43	0.9	27	59.0	5	0.021	[10]
43%	193	54	39	0.7	21	75.8	4	0.019	[10]
Селен	303	32	58	1.8	54	29.5	6	0.031	[5]
B_2O_3	533	43	246	5.7	172	9.3	11	0.023	[5]
Na_2O–SiO_2, Na_2O, мол. %									
19.0	746	38	317	8.3	251	6.3	11	0.026	[5]
26.1	721	39	339	8.7	264	6.0	12	0.026	[5]
32.9	704	36	275	7.9	239	6.7	11	0.028	[5]
44.8	667	44	211	4.8	145	11.0	7	0.023	[5]
Листовое	807	36	305	8.5	258	6.2	10	0.028	[5]
БФ-12	759	34	196	5.8	176	9.1	8	0.029	[5]
БК-9	851	32	192	6.0	182	8.7	7	0.031	[5]
Металлические стекла									
Ni	430	35	135	3.8	115	13.8	9	0.029	[11]
$Ni_{62.4}Nb_{37.6}$	945	40	135	3.4	103	15.5	4	0.025	[11]
$Fe_{89}B_{11}$	640	37	125	3.4	103	15.5	5	0.027	[11]
$Co_{75}Si_{15}B_{10}$	785	38	110	2.9	88	18.1	4	0.026	[11]
Te	290	41	92	2.2	67	23.8	8	0.024	[11]
Пропанол	98	41	25	0.6	18	88	6	0.024	[12]
Протиленгликоль	160	44	40	0.9	27	59	5	0.023	[12]
Глицерин	185	42	53	1.3	39	41	7	0.024	[12]

Примечание. Величина $f_g = 1/C_1$.

с учетом которых основное уравнение стеклования принимает вид

$$q^*\tau_g = C^*. \qquad (17)$$

В таком варианте, во-первых, обе части равенства являются безразмерными величинами и, во-вторых, новая постоянная C^* слабо зависит от природы стекол (табл. 2) – в первом приближении представляет собой практически универсальную постоянную.

В самом деле, подставив в соотношение (16) $C = C_2/C_1$ и принимая во внимание интерпретацию параметров уравнения ВЛФ в рамках модели возбужденных атомов [11, 13]: $C_1 = 1/f_g$ и $C_2 = f_g/\alpha_f$, имеем

$$C^* = \frac{C}{T_g} = \frac{C_2}{C_1 T_g} = \frac{f_g^2}{\alpha_f T_g} = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)} \approx$$
$$\approx \text{const} \approx 0.007,$$

где использовано равенство [5, 11] $\alpha_f T_g = f_g \ln(1/f_g)$ и "универсальное" значение доли флуктуационного объема при температуре стеклования $f_g \approx \text{const} \approx$ ≈ 0.025 [11, 13]. Здесь α_f – температурный коэффи-

циент доли флуктуационного объема при $T = T_g$. Значения f_g приведены в табл. 1 и 2.

Флуктуационный объем жидкостей и аморфных сред обусловлен критическими смещениями возбужденных кинетических единиц (атомов, групп атомов), соответствующими максимуму силы межатомного взаимодействия. В линейных аморфных полимерах в качестве "возбужденного атома" выступает небольшой участок основной цепи макромолекулы, а в силикатных стеклах – мостиковый атом кислорода в фрагменте Si–O–Si [11, 13]. Поэтому у щелочно-силикатных стекол объемная доля флуктуационного объема f_g, замороженная при температуре стеклования, определяется главным образом свойствами кремнекислородной сетки и слабо зависит от природы и концентрации ионов щелочных металлов (табл. 1 и 2). Природа приближенного постоянства величины f_g, а также причины отклонения от ее универсального значения обсуждались ранее [11].

Кратко рассмотрим механизм теплового движения молекул в жидкостях и стеклах. Формула времени молекулярной релаксации (3) основана на известном представлении о том, что при элементарном акте кинетических процессов в жидкостях молекула перескакивает из одного временного положения равновесия в другое, преодолевая потенциальный барьер U, связанный с флуктуацией свободной энергии Гиббса [14, 15].

В аморфных средах при хаотической упаковке частиц существует, однако, и другая возможность элементарного смещения молекулы, а именно за счет локальной флуктуации энтропии, а не энергии [11, 16]. Флуктуация упаковки частиц во многих случаях (особенно в области стеклования) оказывается важнее, чем кумуляция энергии, которую молекула все равно не сможет эффективно использовать для продвижения сквозь плотный заслон соседних частиц, тогда как флуктуации локального беспорядка структуры способны открыть брешь в этой плотной стене и тем самым дать возможность молекуле сместиться.

В настоящее время до конца не установлено соотношение между указанными энергетическим и энтропийным механизмами молекулярной подвижности в жидкостях и аморфных средах. Рядом исследователей они противопоставляются друг другу [17]. Вместе с тем известны попытки отождествления этих двух механизмов, т.е. сведения одного из них другому [14]. На наш взгляд, наиболее перспективно их объединение в одну общую концепцию, согласно которой, переход кинетической единицы из одного равновесного положения в другое определяется одновременно как энергетическим, так и энтропийным механизмами, рассматриваемыми как два независимых фактора (события) [18, 19]

$$\tau \cong \tau_0 \exp[U/kT + 1/f],$$

где второе слагаемое в скобках носит энтропийный характер, поскольку доля флуктуационного объема f фактически однозначно определяется конфигурационной энтропией [20]

$$S_k = cRf\ln(1/f).$$

Здесь c – некоторая константа: для простых жидкостей $c \approx 1$, для аморфных полимеров $c \approx 3$–5.

При высоких температурах $T \gg T_g$ за счет экспоненциального роста $f(T)$ молекулярная подвижность определяется главным образом энергетическим механизмом (3) ($U/kT \gg 1/f$). При температурах вблизи T_g, наоборот, энтропийное слагаемое резко возрастает, и в сравнении с ним можно пренебречь энергетическим слагаемым ($U/kT \ll 1/f$)

$$\tau \cong \tau_0 \exp(1/f),$$

т.е. в области стеклования решающую роль играет энтропийный фактор [21] – вероятность локальной перегруппировки частиц вблизи рассматриваемой кинетической единицы. С этой точки зрения энергия активации U в соотношении (7) является некоторой эффективной величиной и определяется энтропийным фактором [5]

$$U = \frac{BkT}{T - T_0} = \frac{kT}{f}, \quad f = \frac{T - T_0}{B}.$$

Таким образом, расчет константы C в основном уравнении стеклования по формуле (5) приводит к завышенным значениям, что обусловлено пренебрежением температурной зависимостью энергии активации в области стеклования. Наиболее обоснованным является расчет C на основе данных о параметрах уравнения Вильямса–Ландела–Ферри. В молекулярной подвижности стеклообразующей жидкости в области перехода жидкость–стекло решающую роль играет энтропийный механизм смещения кинетических единиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-01-00071а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бартенев Г.М., Лукьянов И.А.* // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. № 8. С. 1486.
2. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А.* // Там же. 2003. Т. 77. № 12. С. 2266.
3. *Бартенев Г.М., Бартенева А.Г.* Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 394 с.

4. *Волькенштейн М.В., Птицын О.Б.* // Докл. АН СССР. 1955. Т. 103. № 5. С. 795.
5. *Сандитов Д.С., Бартенев Г.М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 259 с.
6. *Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. 192 с.
7. *Bornhoft H., Bruckner R.* // Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 1999. V. 72. № 10. P. 315.
8. *Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К.* Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
9. *Мельниченко Т.Д., Ризак В.М., Мельниченко Т.Н., Феделиш В.И.* // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 5. С. 553.
10. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 535 с.
11. *Сандитов Д.С.* // Высокомолекуляр. соединения. 2005. Т. 47А. № 3. С. 478.
12. *Дуров В.А., Шахпаронов М.И.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 10. С. 2456.
13. *Сандитов Д.С., Цыдыпов Ш.Б., Баинова А.Б.* // Там же. 2004. Т. 78. № 5. С. 906.
14. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 424 с.
15. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 673 с.
16. *Cohen M.H., Turnbull D.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1164.
17. *Бурштейн А.И.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 5. С. 1109.
18. *Macedo P.B., Litovitz T.A.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 1. P. 245.
19. *Сандитов Д.С.* // Изв. вузов. Физика. 1971. № 2. С. 17.
20. *Matsuoka S., Aloisio C.J., Bair H.E.* // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. № 10. P. 4058.
21. *Adam G., Gibbs J.H.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 743–752

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.15:532.614

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В СИСТЕМЕ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ–ДИОКСИД КРЕМНИЯ

© 2006 г. С. И. Кузина, И. П. Ким, Д. П. Кирюхин, А. И. Михайлов

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области

E-mail: alfaim@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 19.04.2005 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, ЭПР- и ИК-спектроскопии исследован процесс низкотемпературной пострадиационной полимеризации метилметакрилата (ММА), сорбированного макропористым стеклом (SiO_2). Обнаружена высокая эффективность полимеризации ММА в сорбированном состоянии, протекающей в диапазоне 160–250 K. Установлено, что при дозе предварительного облучения 10 кГр конверсия мономера составляет 100%, выход гомополимера не превышает 18%; радиационно-химические выходы радикалов в системах SiO_2 + ММА при 77 K достигают значений G = 53–55 на 100 эВ. Сделан вывод, что парамагнитные центры, образующиеся при низкотемпературном (77 K) радиолизе SiO_2 и ММА, имеют ионную и радикальную природу; полимеризацию сорбированного ММА (при радикальном росте полимерных цепей) инициируют в основном ионы. Химическая связь полимера с подложкой (SiO_2) подтверждена методом ИК-спектроскопии.

Особенности гетерогенной полимеризации, инициированной радиолизом в системах типа адсорбент–адсорбат, представляют значительный интерес и интенсивно исследуются. В последнее время такие процессы привлекают внимание как метод создания новых полимерных композиций – высоконаполненных полимерных систем. Формирование полимерной фазы на поверхности твердой частицы с использованием активных центров, химически связанных с подложкой, обеспечивает максимальное взаимодействие полимера с наполнителем и способствует равномерному распределению твердых частиц в полимере, что создает условия для получения новых материалов с уникальными свойствами. Примером такого материала могут быть пористые кремнеземные сорбенты, модифицированные фторполимерами методом радиационной постполимеризации, нашедшие широкое применение в хроматографии (для разделения биополимеров), медицине, фармацевтике [1].

Прививочной полимеризации метилметакрилата на поверхности диоксида кремния посвящено большое количество работ, подробный обзор которых приводится в [2]. Большинство из них выполнено при комнатной температуре, т.е. в условиях термической нестабильности значительной части парамагнитных центров. Проведение полимеризации при низких температурах позволяет выявить новые особенности процесса и, кроме того, способствует стабилизации активных центров на стадии инициирования и роста полимерных цепей. Целью настоящей работы явилось исследование методами дифференциальной сканирующей калориметрии, ЭПР и ИКС низкотемпературной пострадиационной полимеризации метилметакрилата, сорбированного диоксидом кремния (макропористым стеклом), и установлению природы активных центров, участвующих в процессе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метилметакрилат (ММА) очищали вакуумной перегонкой. Макропористое стекло (МПС) с размером пор 1000–1500 Å и поверхностью ~45 $м^2/г$ помещали в стеклянные кюветы для калориметрических измерений и в ампулы из бессигнального стекла СК-4б (для измерений ЭПР). После вакуумирования до остаточного давления 10^{-2} Торр (с прогревом образцов при 470 K) в кюветы и ампулы намораживали ММА и запаивали. Радиолиз проводили при 77 K на гамма-установке "Гамматок 100" (мощность дозы 3 кГр/ч). Для УФ-облучения использовали ртутную лампу высокого давления ДРШ-1000 (интенсивность полного потока с $\lambda \geq 236$ нм ~10^{18} квант/($см^2$ с)). Кинетику постполимеризации исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии, разогревая радиолизованные образцы от 77 K до температуры ~20°C. Выход полимера определяли гравиметрически, измерение сорбции мономера – калориметрически по изменению теплоты плавления ММА в чистом и сорбированном состоянии. Разогрев образцов (для измерений ЭПР) вы-

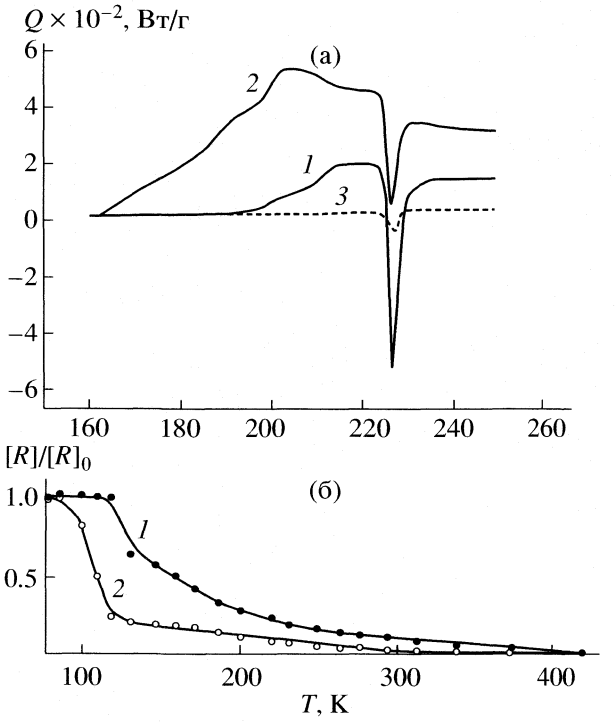


Рис. 1. Калориметрические кривые разогрева (а) необлученного (*1*) и облученного при 77 K (*2*) ММА, сорбированного макропористым стеклом (доза предварительного облучения 10 кГр); *3* – кривая повторного размораживания системы ММА + МПС после постполимеризации. Изменение концентрации свободных радикалов (б) с повышением температуры облученных (при 77 K) образцов ММА + МПС с содержанием ММА: 0.3 (*1*) и 0.5 г (*2*) на 1 г сорбента; $[R]_0 \cong 10^{-20}$ г$^{-1}$; Q – тепловой эффект.

ше 77 K проводили в термостате, охлаждаемом парами жидкого азота до заданной температуры. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре 3-см диапазона ЭПР-21 при мощности СВЧ-поля ~10^{-4} Вт и 77 K. ИК-спектры привитого и гомополимера снимали на Фурье-спектрометре "Perkin-Elmer BX" при 300 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При температуре жидкого азота (77 K) ММА находится в кристаллическом состоянии и при разогреве облученных (дозой вплоть до 200 кГр) образцов на калориметрической кривой не наблюдается никакого тепловыделения, свидетельствующего о полимеризации, хотя радиолиз мономера сопровождается накоплением парамагнитных центров. Отсутствие полимеризации ММА при низкой температуре связывают с затруднением трансляционной и вращательной подвижности молекул в кристаллической решетке [3].

В отличие от чистого ММА, в сорбированном состоянии облученный мономер проявляет высокую реакционную способность. При содержании ММА 0.5 г (и менее) на 1 г адсорбента мономер полностью сорбируется и на калориметрической кривой размораживания такой системы наблюдается небольшой экзотермический эффект, связанный с теплотой сорбции ММА (рис. 1а, кривая *1*). Вакуумирование необлученной системы МПС + + ММА сопровождается полной десорбцией мономера, что говорит о его физической сорбции. При содержании мономера, превышающего 0.5 г на 1 г адсорбента, избыток, не вошедший в поры SiO_2, при охлаждении до 77 K образует собственную кристаллическую фазу, и на калориметрической кривой размораживания в области 220 K появляется пик плавления, количественно соответствующий избытку ММА, рассчитанному по навеске и теплоте плавления мономера ($Q_{пл} \cong 14.2$ кДж/моль). При размораживании облученной системы МПС + + ММА на калориметрической кривой в интервале 160–250 K фиксируется тепловыделение, связанное с полимеризацией ММА (рис. 1а, кривая *2*); количество выделившегося тепла соответствует удельной теплоте полимеризации ММА, равной 57·кДж/моль (что совпадает со стандартным значением этой константы для мономера). Выход полимера при дозе 1 кГр составляет ~17 мас. %, а при 10 кГр ММА полимеризуется практически полностью.

Повторное размораживание системы (после полимеризации) сопровождается появлением на калориметрической кривой слабого пика плавления неадсорбированного ММА (рис. 1, *3*), который удаляется при вакуумировании. Таким образом, эти данные свидетельствуют о том, что в сорбированном состоянии реакционная способность молекул ММА отличается от реакционной способности в кристаллической фазе. В порах сорбента молекулы не образуют собственной фазы и находятся, по-видимому, в аморфном состоянии, близком к стеклообразному, или переохлажденной жидкости. Заполняя пору, адсорбционные слои мономера повторяют ее нанорельеф, что обеспечивает максимальное взаимодействие молекул ММА с активными центрами подложки и способствует росту полимерных цепей при низких температурах за счет упорядоченного расположения молекул мономера.

Косвенным подтверждением состояния сорбированного мономера, близкого к стеклообразному, может служить тот факт, что начало эффективной полимеризации ММА в стеклообразных спиртовых матрицах также происходит выше 160 K [4]. В отличие от метакрилатов, акрилаты полимеризуются при 100–120 K. Снижение полимеризационной способности метакриловых мономеров (относительно акрилатов) связывают с низкой активностью концевых растущих радикалов, обусловленной при низких температурах эф-

фектом экранирования неспаренного электрона метильной группой в α-положении [4].

При рассмотрении механизма полимеризации одной из основных стадий является стадия инициирования. Следует отметить, что в литературе данные о природе инициирования пострадиационной полимеризации ММА на кремнеземе неоднозначны. Так, в [5] предполагается ионный механизм инициирования с участием катион-радикалов на примесных ионах алюминия (при радикальном росте полимерных цепей). Полагают также, что инициирование радикальных цепей может происходить за счет энергии возбуждения, выделяемой при рекомбинации избыточных зарядов и передаваемой от объема к поверхности с образованием активных центров. Участие радикалов $\equiv SiO^{\bullet}$ и $\equiv Si^{\bullet}$ считается маловероятным, поскольку для таких частиц энергетически более выгодным является захват электронов или дырок с превращением в диамагнитные центры [6]. Имеются сведения о двойственном (ионном и радикальном) механизме прививочной полимеризации ММА [7].

Чтобы выяснить природу инициирования радиационной полимеризации ММА на кремнеземе, исследовали активные центры, которые стабилизируются при низкотемпературном радиолизе каждого ингредиента системы – МПС, ММА и смешанной системы МПС + ММА. Для разделения сигналов облученного МПС и определения количества ионов применили фотоотбеливание радиолизованных образцов; количество реакционно-способных радикалов определяли по количеству $RO_2^{\bullet}$, образовавшихся в процессе разогрева образцов в присутствии кислорода.

Накопление парамагнитных центров (ПМЦ) при низкотемпературном (77 K) радиолизе макропористого стекла происходит с радиационным выходом $G_{\text{пмц}} \approx 2.0$; выход атомарного водорода $G_{\text{H}} \approx 0.1$ на 100 эВ. Кинетика накопления представлена на рис. 2, кривая *1*. Полный спектр ЭПР γ-облученного МПС, включающий две линии атомарного водорода и широкий компонент в высоком поле при $g = 1.920$, приведен на рис. 3, спектр *1*. В области $g \approx 2$ (спектры *2*, *3*) выделено несколько сигналов. Узкий дублет с расщеплением $\Delta H \approx 1.0$ мТл и $g = 2.0059$ относится к ион-радикальным частицам, поскольку в присутствии кислорода он не превращается в сигнал $RO_2^{\bullet}$ и отбеливается под действием света. Этот дублет может принадлежать активным центрам ионного типа $\equiv Si^{-}–OH$, которые образуются в результате захвата электрона атомами кремния поверхностных групп $\equiv Si–OH$. Взаимодействие захваченного электрона с протоном гидроксильной группы приводит к появлению дублетного спектра с $\Delta H =$ = 1.0 мТл. Синглетная линия (шириной $\Delta H = 0.2$ мТл

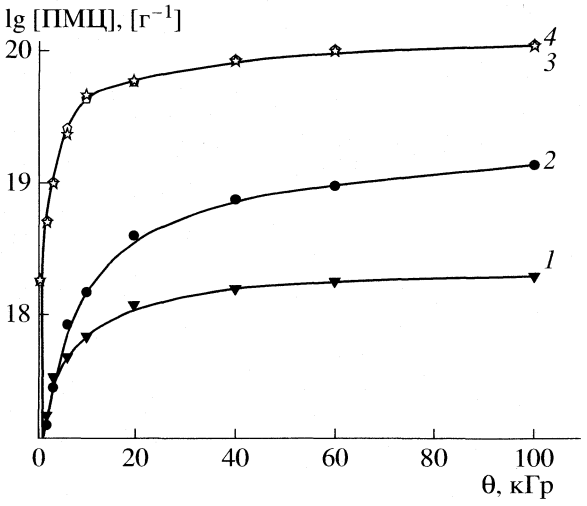


Рис. 2. Кинетика накопления ПМЦ при низкотемпературном (77 K) радиолизе МПС (*1*), ММА (*2*) и систем МПС + ММА с содержанием ММА в 1 г сорбента 0.3 (*3*) и 0.5 г (*4*); θ – доза, кГр.

и $g = 2.001$) на втором компоненте дублета (рис. 3, *е*) также связана с ионами и характеризует электрон, стабилизированный на атоме кремния $\equiv Si^{-}$ [8]. С синглетом стабилизированных электронов перекрывается сигнал силильных радикалов $\equiv Si^{\bullet}$. Узкий асимметричный синглет $\equiv Si^{\bullet}$ с аксиально анизотропным *g*-фактором ($g_{\parallel} = 2.0018$, $g_{\perp} = 2.0003$ [9]) выделен при разогреве фотоотбеленного образца МПС до температуры ~20°C (рис. 3, спектр *7*). Дублет с расщеплением $\Delta H = 8.3$ мТл относится, согласно [10], к сигналу водородсодержащего силильного радикала $>Si^{\bullet}–H$ (в спектре *3* его линии отмечены звездочкой); дублет с расщеплением $\Delta H = 12.5$ мТл и анизотропными СТВ-компонентами (отмечены крестиком) предположительно отнесен к сигналу радикала $O=Si^{\bullet}–H$, который можно рассматривать как аналог формильного радикала.

Образование гидридных форм силильных радикалов ($>Si^{\bullet}–H$, $–Si^{\bullet}–H_2$, $>Si^{\bullet}–OH$, $O=Si^{\bullet}–H$) происходит, по-видимому, в процессе самогидрирования поверхности кремнезема атомарным водородом, который выделяется при радиолизе гидроксильных групп матрицы [11]. Реакция гидрирования с участием силиленовых структур – собственных дефектов кремнеземов, представляющих собой атомы кремния >Si: с двумя разорванными связями [12] – может протекать при 77 K с близкой к нулю энергией активации.

Количество реакционно-способных радикалов в γ-облученном SiO_2 определили по реакции окисления. В радиолизованный образец выше комнатной температуры напускали кислород и при 310 K

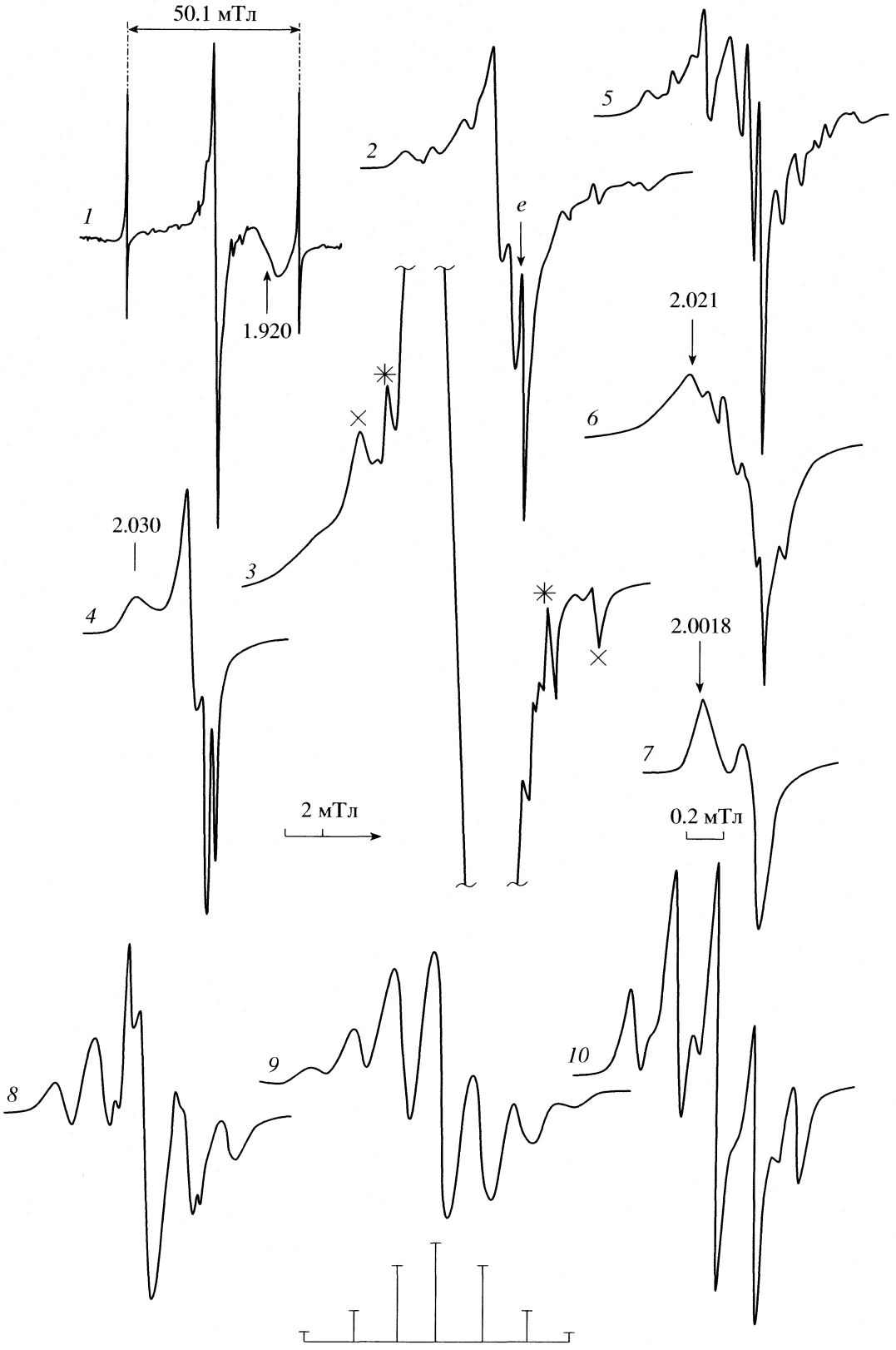


Рис. 3. Спектры ЭПР γ-облученных образцов МПС (*1–7*) и ММА (*8–10*): *1* – после радиолиза (при 77 K) в вакууме дозой 100 кГр; *2*, *3* – центральная часть спектра *1* при усилениях 1 и 5 соответственно; *4* – после нагрева облученного при 77 K МПС до 310 K в присутствии кислорода; после фотоотбеливания при 77 K облученных в вакууме образцов МПС светом с $\lambda \geq 360$ (*5*), $\lambda \geq 236$ нм (*6*) и нагрева образца 6 до 300 K (*7*); спектры ЭПР катион-радикала (*8*) и алкильного радикала присоединения атома H к двойной связи ММА (*9*), зарегистрированные при дозе ~20 и 70 кГр соответственно; *10* – после нагрева облученного ММА до 190 K.

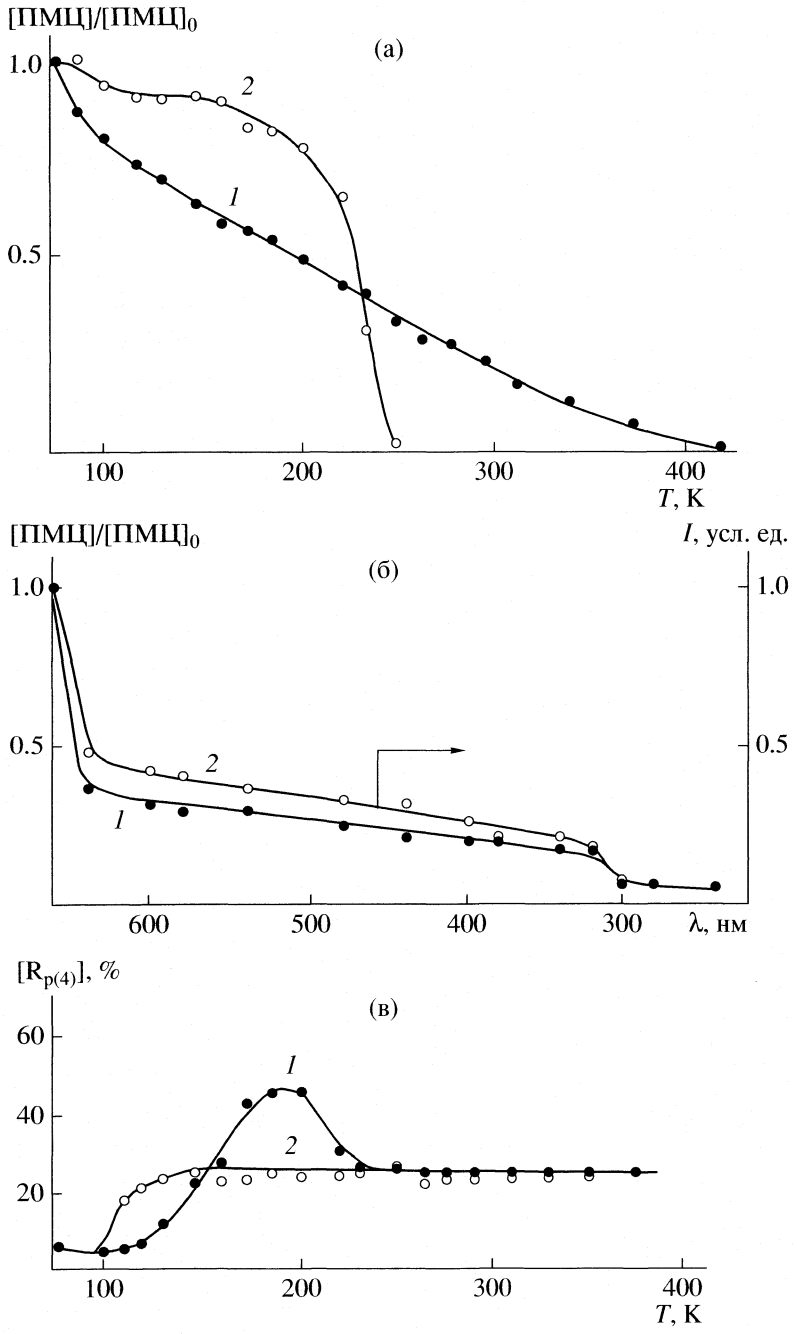


Рис. 4. Зависимости от температуры концентрации ПМЦ радиолизованных (при 77 K в вакууме) образцов МПС (*1*) и ММА (*2*) – а; изменение концентрации ПМЦ (*1*) и интенсивности линии стабилизированного электрона (*2*) в процессе фотоотбеливания (при 77 K) γ-облученного МПС светом с различными длинами волн – б; изменение относительной доли конформера $R_{p(4)}$ концевого радикала растущей полимерной цепи с повышением температуры облученных образцов МПС + ММА с содержанием ММА: 0.3 (*1*) и 0.5 г (*2*) на 1 г сорбента – в.

в спектрах ЭПР появлялся асимметричный синглет с $g_{\parallel} = 2.030$ и $g_{\perp} = 2.001$, магнитно-резонансные параметры которого соответствуют параметрам сигнала $RO_2^{\cdot}$ для органических радикалов (рис. 3, спектр *4*).

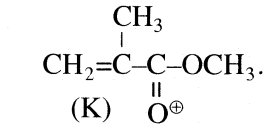
Таким образом, окисление небольшой части ПМЦ (~3% от исходной концентрации) до $RO_2^{\cdot}$ подтверждает присутствие среди активных центров радикальных частиц. Окисление $R^{\cdot}$ в матрице SiO_2 происходит, по-видимому, как и в случае [1], благодаря высокодисперсному состоянию МПС, в котором свободно мог перемещаться кислород. Термическая гибель всех ПМЦ (в атмосфере O_2) наблюдается при ~420 K (рис. 4а, кривая *1*).

Для подтверждения ионной природы ПМЦ и определения их количества применили метод оптического отбеливания, облучая радиолизованные образцы при 77 K светом с длинами волн от $\lambda \geq 640$ до $\lambda \geq 236$ нм. Зависимость общей концентрации ПМЦ и интенсивности линии электронных центров ($\equiv Si^-$) от λ представлена на рис. 4б. При действии длинноволнового света ($\lambda \geq 640$–600 нм) концентрация ПМЦ уменьшается на 70% (кривая *1*), а в спектрах ЭПР исчезает дублет с расщеплением линий ΔH = 1.0 мТл, принадлежащий активным центрам ионного типа $\equiv Si^-$–OH. Синхронно с исчезновением дублета убывает интенсивность линии стабилизированного электрона (рис. 4, кривая *2*). При $\lambda \geq 360$ нм появляется секстет с расщеплением ΔH = 0.8–1.0 мТл и g = = 2.004 (рис. 3, спектр *5*), спектральные данные которого соответствуют сигналу катион-радикалов на примесных ионах алюминия $\equiv Al–O^+–Si \equiv$ [1].

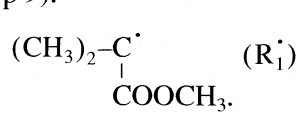
При $\lambda \geq 236$ нм общая концентрация ПМЦ снижается до ~4%, а спектр ЭПР трансформируется в суперпозицию асимметричного синглета с $g_{\|}$ = = 2.021 и остаточного сигнала от катион-радикалов (рис. 3, спектр *6*). Известно, что низкополевой компонент g-тензора $g_{\|}$ = 2.021 характерен для сигналов калиевых стекол, поэтому, согласно [9], асимметричный синглет с $g_{\|}$ = 2.021 можно отнести к парамагнитным центрам на немостиковом кислородном ионе, координированном с катионом калия в структурном фрагменте [SiO^-...K^+]. Присутствие солей калия подтверждается также широким компонентом в высоком поле при g = 1.920 в исходном спектре ЭПР (рис. 3, спектр *1*), который может принадлежать сигналу нуль-валентного калия, образовавшегося в процессе радиационного восстановления. При температуре ~20°C в спектрах ЭПР отбеленного образца остается асимметричный синглет радикалов $\equiv Si^{\bullet}$ (рис. 3, спектр *7*).

Таким образом, основная часть активных центров радиолизованного (при 77 K) МПС представляет собой фоточувствительные центры ион-радикальной природы, достигающие ~96%. Большинство из них (~70%), очевидно, составляют ионы $\equiv Si^-$–OH с глубиной ловушек 1.9–2.0 эВ и их интенсивный дублетный спектр при 77 K закрывает секстет катион-радикалов $\equiv Al–O^+–Si \equiv$, на долю которых приходится ~25% ПМЦ. Количество ионов $\equiv Si^-$ и [SiO^-...K^+] (глубина ловушек до ~4.1 эВ) составляет 1–1.5%; вклад радикалов $\equiv Si^{\bullet}$, $>Si^{\bullet}$–H, $O=Si^{\bullet}$–H не превышает 3%.

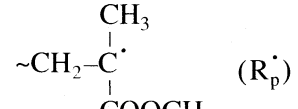
При радиолизе чистого ММА накопление ПМЦ (при 77 K) происходит с радиационным выходом $G \cong 1.7$ 1/100 эВ; кинетика накопления приведена на рис. 2, кривая *2*. На ранних стадиях до доз 40–50 кГр, когда преобладает процесс образования ионов, спектр ЭПР состоит из пяти хорошо разрешенных компонентов с расщеплением ΔH = 2.2–2.4 мТл и g-фактором 2.0046 (рис. 3, спектр *8*), параметры которого соответствуют данным сигнала катион-радикалов ММА, образующихся при удалении электрона от атома кислорода карбонильной группы [13]:



Величина константы СТР-квинтета (~2.3 мТл) свидетельствует о значительной делокализации спиновой плотности на метилвинильную группу и взаимодействии с четырьмя протонами (CH_2-группы и двух протонов – от CH_3). Дополнительная сверхтонкая структура (СТС) (0.4–0.7 мТл) появляется за счет частичной делокализации спиновой плотности на эфирную группу и взаимодействия с тремя протонами метильной группы. При дозах выше 50 кГр, когда начинает превалировать процесс образования радикалов, в спектрах ЭПР появляется септет радикала $R_1^{\bullet}$ (радикала присоединения водорода к двойной связи мономера) с расщеплением ΔH = 1.8–2.0 мТл и близким к биномиальному соотношением интенсивностей [14] (рис. 3, спектр *9*):



При разогреве облученного ММА в области предплавления (~220 K) происходит уменьшение концентрации ПМЦ и изменение формы спектра ЭПР. Компоненты септета $R_1^{\bullet}$ исчезают, линии сужаются, СТ-расщепление увеличивается до α = = 2.4 мТл и между пятью интенсивными компонентами (с близким к биномиальному соотношением интенсивностей) появляются четыре слабых линии с таким же расщеплением (2.4 мТл). Общий спектр ЭПР приобретает характерную форму девятикомпонентного сигнала концевого радикала растущей полимерной цепи $R_p^{\bullet}$ [14] (рис. 3, спектр *10*)



При плавлении мономера радикалы полностью исчезают (рис. 4а, кривая *2*). Полученный результат согласуется с данными [15], где при разогреве до 220 K облученного (при 77 K) ММА наблюдали исчезновение радикалов $R_1^{\bullet}$ с появлением сигнала $R_p^{\bullet}$. Поскольку ММА в кристаллическом со-

стоянии не полимеризуется (что подтверждают также данные калориметрии), то появление $R_p^{\cdot}$ в области предплавления связывают с возможностью образования димеров (или олигомеров) в дефектах структуры и мозаичных областях матрицы [15]. Как следует из приведенных данных, при радиолизе ММА на ранних стадиях образуются катион-радикалы K и радикалы $R_1^{\cdot}$, поэтому реакцию молекулы мономера с активным центром с образованием концевых радикалов $R_p^{\cdot}$ могут инициировать как ионы, так и радикалы.

ПМЦ, которые стабилизируются при низкотемпературном радиолизе смешанной системы МПС + ММА, представляют наибольший интерес. Кинетику накопления радикалов и их превращения в процессе разогрева облученных образцов исследовали на двух системах с содержанием мономера 0.3 и 0.5 г на 1 г адсорбента. Концентрации ПМЦ и радиационные выходы, рассчитанные на общую навеску, были практически одинаковы для двух систем и составили величину, намного превышающую G_R для мономера и МПС: $[R^{\cdot}]_0 = 1.09–1.08 \times 10^{20}$ спин/г (кинетика накопления $R^{\cdot}$ приведена на рис. 2, кривые *3*, *4*); радиационные выходы $G_R = 55–53$ на 100 эВ соответственно.

Известно, что радиолиз сорбированных на силикагеле углеводородов характеризуется повышенными радиационно-химическими выходами и образованием продуктов, отличных от тех, которые получаются при облучении веществ в чистом виде [11]. Аномально высокие радиационные выходы радикалов в системах МПС + ММА можно связать с сорбированным состоянием мономера в матрице сорбента. По-видимому, отсутствие собственной фазы и ослабление химических связей молекул ММА из-за влияния подложки повышают эффективность радиационно-химических процессов. При этом можно количественно сравнить радиационную стойкость мономера в чистом и сорбированном состоянии: $G_{ПМЦ(ММА)} \cong 1.7$ и $G_{ПМЦ(МПС+ММА)} = 55–53$ на 100 эВ поглощенной энергии. Однако для объяснения высоких значений радиационных выходов требуются дополнительные исследования.

Спектры ЭПР двух радиолизованных при 77 K систем МПС + ММА идентичны и в области $g \approx 2$ представляют собой суперпозицию септета радикалов $R_1^{\cdot}$ и сигнала растущих радикалов $R_p^{\cdot}$ (рис. 5, спектр *1*). В спектре доминирует септет $R_1^{\cdot}$; вклад $R_p^{\cdot}$ не превышает 4%, и это могут быть димерные или олигомерные радикалы, образующиеся в процессе радиолиза ММА при 77 K. Кроме радикалов ММА, в системе содержится до 0.25% атомарного водорода, широкий дублет которого подтверждает присутствие активных центров диоксида кремния. Однако их сигналы при $g \approx 2$ незаметны из-за более низкой концентрации этих центров (на ~2 порядка ниже концентрации радикалов в системе МПС + ММА).

При повышении температуры облученных образцов форма спектра *1* (рис. 5) не изменяется до ~100 K. Общая концентрация ПМЦ быстро уменьшается и в области плавления мономера (~230 K) не превышает 20–7% для двух систем соответственно (рис. 1б, кривые *1*, *2*). Параллельно с процессом гибели происходит превращение оставшихся радикалов в радикалы растущей полимерной цепи, о чем свидетельствует эволюция спектра ЭПР. Между пятью интенсивными компонентами четко разрешаются четыре узких линии биномиального квадруплета с $\alpha = 2.4$ мТл (рис. 5, спектр *2*), причем с повышением температуры в сигнале $R_p^{\cdot}$ изменяется соотношение между пяти- и четырехкомпонентными структурами. На рис. 4в приведено изменение содержания этих структур (обозначим их через $R_{p(4)}^{\cdot}$ и $R_{p(5)}^{\cdot}$) от температуры. Увеличение относительной доли $R_{p(4)}^{\cdot}$ наблюдается выше 100–120 K и в системе с меньшим количеством мономера кривая *1* проходит через максимум (при 160–200 K), где вклад $R_{p(4)}^{\cdot}$ достигает 45%, а после плавления ММА выходит на постоянное (для обеих систем) значение ~25%. Во второй системе (с полностью заполненным сорбентом) при ~115 K доля $R_{p(4)}^{\cdot}$ достигает ~25% (кривая *2*) и сохраняется вплоть до температуры гибели $R_p^{\cdot}$ (373 K). Этот результат служит подтверждением существования двух конформаций растущего радикала, отличающихся углом между $2p_Z$-орбиталью неспаренного электрона и плоскостью, в которой находится связь $C_\alpha–C_\beta$ [14, 16]. В одной из конформаций неспаренный электрон взаимодействует с четырьмя эквивалентными протонами (три протона метильной и один – метиленовой групп) и дает пятилинейный спектр ЭПР с интенсивными линиями (конформер $R_{p(5)}^{\cdot}$).

Во второй конформации три эквивалентных протона группы CH_3 взаимодействуют с неспаренным электроном, приводя к возникновению квадруплета с соотношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1 (конформер $R_{p(4)}^{\cdot}$). Две конформации растущего радикала $R_p^{\cdot}$ (и, следовательно, одновременное присутствие их спектров, дающих в итоге девятикомпонентный сигнал) в [16] объясняют двумя возможными путями присоединения мономера – изотактическим и синдиотактическим способом. На основании полученных данных можно заключить, что в девятикомпонентном спектре $R_p^{\cdot}$ четы-

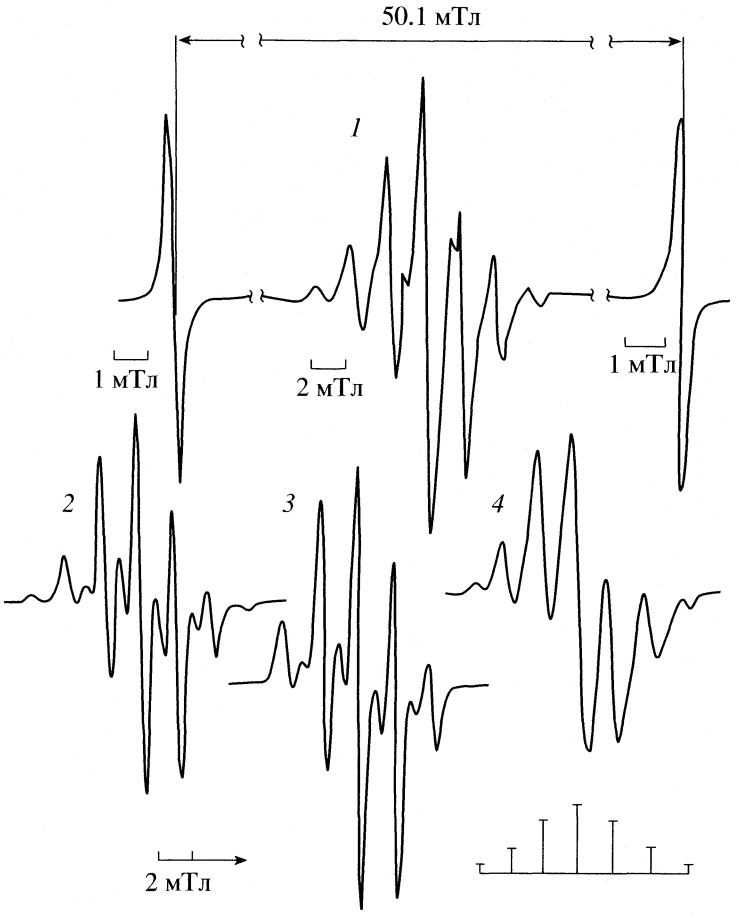


Рис. 5. Спектры ЭПР γ-облученной системы МПС + ММА: *1* – после дозы 100 кГр при 77 K и нагрева образца до 170 (*2*), 265 (*3*) и 400 K (*4*). Регистрация спектров при 77 K.

ре промежуточные линии с соотношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1 не обусловлены различием в константах СТВ двух β-протонов метиленовой группы (как это предполагают в [17]), а относятся к сигналу $R^{\bullet}_{p(4)}$.

В отличие от чистого мономера, где в области предплавления радикалы $R^{\bullet}_{1}$ полностью исчезают, в спектре ЭПР системы МПС + ММА септет заметен на протяжении всего процесса полимеризации. Поэтому при низких температурах общий спектр имеет не девять, а 11 линий, например, при 170 K (рис. 5, спектр *2*). Центральная группа из девяти линий относится к спектру растущего радикала, а первый и последний компоненты принадлежат септету $R^{\bullet}_{1}$.

При более высокой температуре сигнал от $R^{\bullet}_{1}$ практически незаметен (рис. 5, спектр *3*). Однако после гибели $R^{\bullet}_{p}$ семилинейный спектр остается (рис. 5, спектр *4*), свидетельствуя о сохранении в образцах МПС + ММА до 0.5% радикалов $R^{\bullet}_{1}$. Эти результаты могут указывать на то, что радикалы $R^{\bullet}_{1}$ не принимают участия в полимеризации, и с повышением температуры происходит только их отжиг, либо некоторая часть $R^{\bullet}_{1}$ стабилизируется в кремнеземной матрице и недоступна для нанодиффузии мономера. Интересно также отметить, что ширина линий оставшегося септета (0.5–0.6 мТл) отличается от семилинейного спектра $R^{\bullet}_{1}$ в чистом ММА (0.9–1.0 мТл) (сравните рис. 3, спектр *9* и рис. 5а, спектр *4*). Такое различие в форме сигналов одного и того же парамагнитного центра связано с различным взаимодействием радикальной частицы с окружающими молекулами. Уширение линий спектра в чистом ММА – свидетельство более сильного взаимодействия радикала с окружением, тогда как в матрице SiO_2 радикалы, расположенные в порах, изолированы и преобладает внутримолекулярная спин-релаксация.

Для выяснения природы инициирования постполимеризации ММА в МПС применили фотоотбеливание радиолизованных образцов перед разо-

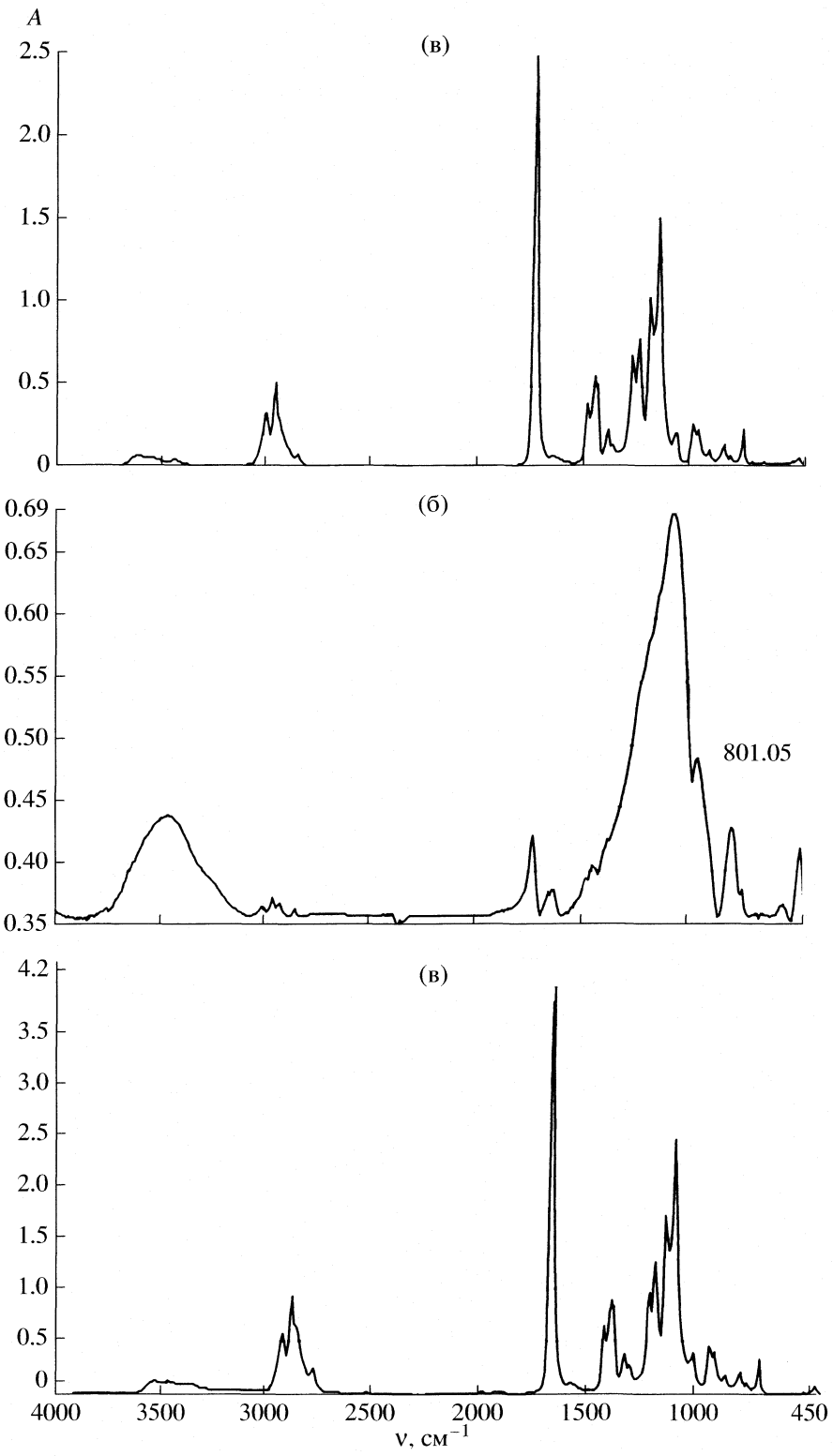


Рис. 6. ИК-спектры ПММА: а – спектр пленки стандартного полиметилметакрилата (ПММА), б – спектр порошкообразного привитого ПММА, снятый в матрице KBr, в – спектр пленки гомополимера, выделенного при растворении привитого полимера в ацетоне (толщина пленочных образцов 15–20 мкм).

гревом их в калориметре, а также провели процесс полимеризации в присутствии кислорода (для ингибирования радикальных реакций). При разогреве отбеленного образца, предварительно облученного дозой 5 кГр, как тепловыделение на калориметрической кривой, так и привес (после

полного удаления мономера при вакуумировании) отсутствовали, что свидетельствовало в пользу ионного механизма инициирования. При ионном механизме введение кислорода не должно влиять на стадию инициирования, но при радикальном росте полимерных цепей кислород будет подавлять реакцию роста. Поэтому результаты по действию кислорода не вполне однозначны. Действительно, в присутствии O_2 полимеризация при малых дозах (5 кГр) отсутствовала, однако при дозе предварительного облучения ~30 кГр конверсия мономера достигала ~20%.

Таким образом, большинство данных подтверждают преимущество ионного механизма инициирования. Связывая активацию процесса постполимеризации ММА с ионными центрами диоксида кремния, необходимо допустить, что первый акт инициирования должен представлять собой взаимодействие ионной частицы кремнезема с мономером с образованием растущих радикалов $R_p^{\cdot}$. Регистрация их спектров свидетельствует об эффективной пострадиационной полимеризации сорбированного ММА, пик которой (по тепловыделению и выходу $R_p^{\cdot}$) наблюдается в области 160–220 K.

Полученный полимер не растворяется в бензоле, толуоле и неорганических кислотах; частично (до 15–18% при дозе 10 кГр) растворяется в ацетоне. При этом растворяется гомополимер, химически не связанный с подложкой, который, как полагают в [2], может образоваться за счет инициирования полимеризации атомарным водородом, радикалами ММА или при передаче цепи на мономер. Из ацетонового раствора выливанием была получена полимерная пленка и сняты ИК-спектры растворимого полимера, которые сравнивали со стандартным спектром пленочного образца ПММА. ИК-спектр привитого полимера снимали на порошкообразном образце, спрессованном в матрице KBr. Как видно на рис. 6, спектр гомополимера (в) практически идентичен стандартному спектру (а). Изменения наблюдаются в спектре (б) привитого полимера. Интенсивность очень сильной полосы валентных колебаний C=O-связей (при ~1730 $см^{-1}$) сильно уменьшилась, что, повидимому, связано не только с изменением толщины образца, но и с состоянием привитого полимера. Диапазон 1500–1000 $см^{-1}$, где находятся полосы деформационных колебаний C–H, C–C скелета и эфирных связей C–O, практически полностью закрывает широкая интенсивная полоса при 1090 $см^{-1}$ валентных колебаний Si–O–Si-связей. С SiO_2 можно связать также широкую полосу при ~3500 $см^{-1}$ (валентные колебания OH-групп). Однако о химической связи привитого полимера с подложкой свидетельствует полоса при 801 $см^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям Si–C-связи.

Таким образом, обнаружена высокая полимеризационная способность ММА при низкой температуре (≥160 K) в сорбированном состоянии. При ионном механимзе инициирования радиационные выходы первичных радикалов, превращающихся в концевые радикалы растущих полимерных цепей в облученной системе МПС + ММА, достигают значений 55–53 на 100 эВ. Выход атомарного водорода относительно общей концентрации ПМЦ составляет ~0.25%. Большинство ПМЦ радиолизованной подложки (МПС) являются активными центрами ионного типа. Количество радикалов ($\geqslant Si^{\cdot}$, $>Si^{\cdot}-H$, $H-Si^{\cdot}=O$) не превышает 3%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузина С.И., Муйдинов М.Р., Михайлов А.И.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 8. С. 1486.
2. Реакции в полимерных системах. / Под ред. С.С. Иванчева. Л.: Химия, 1987. 304 с.
3. *Brown A., Gillbro T.* // J. Polym. Sci. 1971. A-2. V. 9. P. 1509.
4. *Большаков А.И., Михайлов А.И., Баркалов И.М.* // Высокомолекуляр. соединения. 1978. А-20. № 8. С. 1820.
5. *Кашедзава И., Хигасиде Ф.* // Кобунси кагаку. 1969. Т. 26. № 292. С. 582.
6. *Павлов С.А., Брук М.А.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 5. С. 1126.
7. *Fukano K., Kageyama E.J.* // Polym. Sci. 1975. V. 13. № 6. P. 1325; 2103.
8. *Шамонина Н.Ф., Котов А.Г., Пшежецкий С.А.* // Химия высоких энергий. 1970. Т. 4. № 1. С. 43.
9. *Бреховских С.М., Тюльнин В.А.* Радиационные центры в неорганических стеклах. М.: Энергоатомиздат, 1988. 197 с.
10. *Радциг В.А.* // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 9. С. 1262.
11. Радиационно-химические процессы в гетерогенных системах на основе дисперсных окислов. / Под ред. В.В. Стрелко и А.М. Кабакчи. М.: Энергоиздат, 1981. 120 с.
12. *Радциг В.А., Баскир Э.Г., Королев В.А.* // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 1. С. 154.
13. *Tabata M., Lund A.* // Z. Naturforsch. 1983. A-38. № 6. S. 687.
14. *Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К. и др.* ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972. 480 с.
15. *Gillbro N., Kinell P.O., Lund A.* // J. Polym. Sci. 1971. A-2. V. 9. P. 1495.
16. *Bresler S.E., Kazbekov E.N., Shadrin V.N.* // Makromolek. Chem. 1974. V. 175. № 12. P. 2875.
17. *Колнинов О.В., Колесникова В.В.* // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 5. С. 361.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 753–757

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 547.572.52+532.783

РОЛЬ ИОНА ЛАНТАНОИДА ПРИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИИ И САМООРГАНИЗАЦИИ ЛИОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© 2006 г. Н. М. Селиванова, В. В. Осипова, Ю. Г. Галяметдинов

Казанский государственный технологический университет
E-mail: natsel@mail.ru

Поступила в редакцию 06.05.2005 г.

Синтезированы лантаноидсодержащие лиотропные жидкокристаллические системы, исследовано их фазовое поведение, а также мицеллярное поведение водных растворов монододецилового эфира декаэтиленгликоля в присутствии и в отсутствие иона лантаноида, предшествующее процессу самообразования мезофаз. Методами тензиометрии и кондуктометрии определена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Показана хорошая корреляция двух методов определения ККМ. Методом поляризационной микроскопии установлено, что исследуемые системы формируют упорядоченные лиотропные мезофазы в концентрированных водных растворах. Определены параметры фазовых переходов в полученных системах. Установлен тип мезофазы, отнесенный к 2D-гексагональной надмолекулярной организации.

Известно, что при растворении в воде большинства детергентов, мыл и других поверхностно-активных веществ (ПАВ) в определенном диапазоне концентраций и температур образуются лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) [1, 2]. В настоящее время повышенный интерес к лиотропным жидкокристаллическим системам обусловлен их практическим применением в различных областях науки и техники. Процессы самоорганизации, сопровождающие формирование ЛЖК-систем, используются при реализации стратегии синтеза наноматериалов с регулируемой архитектурой коллоидных наночастиц в макромасштабе. Такие наноструктуры служат шаблонами для мезоструктурных материалов, обладающих высокой селективной каталитической активностью [3], проводимостью [4], интересным магнитным поведением [5]. В биологическом аспекте ЛЖК служат модельными системами биологически релевантных систем, поскольку многие клеточные структуры обладают жидкокристаллическими свойствами. ЛЖК образуют липиды, многие белки и полипептиды, нуклеиновые кислоты, полисахариды [6].

Известно, что при высоких концентрациях определенные мицеллярные агрегаты являются строительными блоками жидкокристаллических фаз [7]. Поэтому понимание процессов формирования и свойств мицелл обеспечивает хорошую основу для создания ЛЖК. Введение в мицеллярные системы иона металла служит дополнительным фактором, оказывающим большое влияние на процесс мицеллообразования и свойства лиотропной системы. Такой подход реализуется при создании нанокомпозитов, представляющих новый класс материалов с уникальными физическими свойствами [8]. Наличие определенного металла будет обусловливать магнитные, электрические, поляризационные и люминесцентные свойства наноматериала [9–12]. В этой связи весьма привлекательны лантаноиды благодаря уникальному сочетанию магнитных и оптических свойств. Однако, несмотря на большое число публикаций в области лиотропных металломезогенов, имеются всего несколько исследований лантаноидсодержащих лиотропных мезофаз [13, 14].

В настоящей работе синтезированы и исследованы новые лантаноидсодержащие ЛЖК-системы, а также изучено мицеллярное поведение водных растворов неионогенного ПАВ в присутствии и в отсутствие иона лантаноида, предшествующее процессу самообразования мезофаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были системы на основе неионогенного ПАВ – монододецилового эфира декаэтиленгликоля $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H$ (далее обозначается $C_{12}EO_{10}$) "Aldrich" и кристаллогидратов нитратов лантаноидов: $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ "Aldrich".

Жидкокристаллические и структурные свойства ЛЖК-систем изучали методами поляризационной микроскопии на поляризационном микроскопе NAGEMA-K8, снабженном нагревательным столиком "Boetius". Точность измерения температуры составляла ±0.2 K. Рентгенофазовые исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2 при малых углах; источник – FeK_α с β-фильтром;

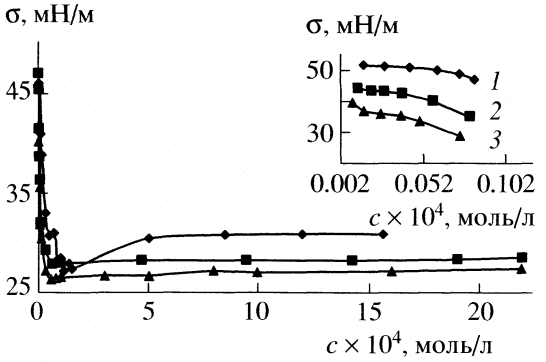


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения для систем: *1* – $C_{12}EO_{10} : H_2O$, *2* – $C_{12}EO_{10} : Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : H_2O$, *3* – $C_{12}EO_{10} : La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : H_2O$.

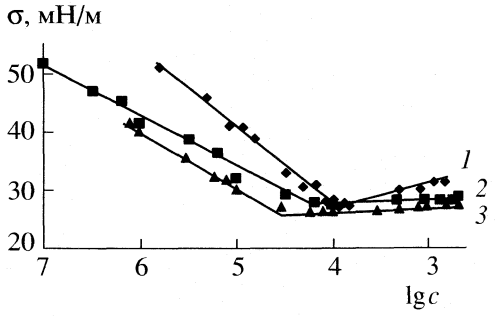


Рис. 2. Зависимости поверхностного натяжения от логарифма концентрации; *1–3* – см. рис. 1.

режим съемки: 30 кВ, 15 мА. Электропроводность измеряли на кондуктометре PORTAMESS 911 (Knick), в термостатируемой ячейке при 25°C. Поверхностное натяжение определяли, используя метод Вильгельми [15].

Синтез двойной и тройной ЛЖК-систем осуществляли несколькими способами.

Двойная система. Формирование ансамблей между оксиэтилированным ПАВ и солями лантаноидов проводили следующим образом: 1 г ПАВ (1.56×10^{-3} моль/л) смешивали с солью металла без растворителя в мольном соотношении 1 : 2. Далее смесь ($C_{12}EO_{10} : Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) нагревали и в течение 8 ч, постепенно увеличивая температуру до точки фазового перехода, при периодическом перемешивании. Контроль завершенности процесса проводили при помощи метода поляризационной микроскопии, фиксируя постоянство температуры перехода мезофаза – изотропная жидкость во всей массе образца.

Тройная система. ЛЖК-система $C_{12}EO_{10} : Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : H_2O$, представляла собой композицию, получаемую путем смешения компонентов в следующем соотношении: $C_{12}EO_{10} : Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (1 : 2 моль) в присутствии H_2O в диапазоне 10–100 (мас. %). Предварительно соль растворяли в воде, нагретой до 30°C, а затем в данную систему вводили ПАВ, также нагретое до 30°C. При механическом перемешивании при комнатной температуре происходило образование лиотропной мезофазы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс мицеллообразования

Согласно представлениям авторов [1], истинный раствор и процесс формирования лиомезофаз разделяет промежуточное явление – мицеллообразование. Между кристаллической формой амфифильного вещества и его истинным раствором в воде существует ряд полиморфных мезофаз, которые в зависимости от содержания воды могут иметь ламеллярную, кубическую или гексагональную упаковку молекул.

Известно, что ассоциация ионов лантаноидов с ПАВ имеет сложный характер, поскольку сами ионы характеризуются высоким координационным числом, и способность их к комплексообразованию будет зависеть от ионного радиуса лантаноида и природы органического лиганда [16].

Для определения влияния ионов лантаноидов на процесс мицеллообразования нами были проведены тензиометрические исследования двойной системы $C_{12}EO_{10} : H_2O$ в отсутствие ионов лантаноидов и тройных систем $C_{12}EO_{10} : Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : H_2O$, $C_{12}EO_{10} : La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : H_2O$. На рис. 1 представлены изотермы поверхностного натяжения исследуемых систем. Анализ зависимостей показал, что в области низких концентраций имеется пологий участок, на котором в соответствии с уравнением Гиббса адсорбция дифильных молекул на межфазной границе возрастает с ростом концентрации. В верхней части рис. 1 приведены начальные участки кривых, отвечающие области низких концентраций.

При определенной концентрации (для исследуемых систем 0.66×10^{-4}–5.04×10^{-4} моль/л) изотермы переходят в прямую с постоянным значением $d\sigma/dc$, т.е. адсорбция достигает постоянного и максимального значения. В этой области на межфазной границе формируется насыщенный мономолекулярный адсорбционный слой дифильных молекул $C_{12}EO_{10}$. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в объеме раствора образуются мицеллы, которые поверхностно неактивны и не переходят в адсорбционные слои, что и обусловливает неизменность поверхностного натяжения. Следовательно, при концентрациях выше ККМ состав поверхностного адсорбционного слоя перестает меняться, что соответствует горизонтальному участку на изотерме.

Значения ККМ были определены по точке перелома на зависимостях поверхностного натяжения от логарифма концентрации (рис. 2). В изучен-

ном интервале концентраций наблюдается характерный перегиб, соответствующий образованию смешанных агрегатов. Полученные результаты для системы $C_{12}EO_{10} : H_2O$ согласуются с данными [17]. В присутствии ионов лантаноидов ККМ сдвигается в область более низких концентраций, обусловливающих надмолекулярную организацию в лиотропную мезофазу (таблица).

Полученные тензиометрическим методом данные были подтверждены кондуктометрически. Кондуктометрическое исследование в широком интервале концентрации систем показало наличие перелома на зависимости специфической электропроводности от логарифма концентрации (рис. 3).

Известно [18], что значения ККМ, определенные кондуктометрически и тензиометрически, могут незначительно отличаться, в наших системах их различие $\pm 0.02 \times 10^{-4}$моль/л.

Согласно [19], мы предполагаем, что в нашем случае механизм мицеллообразования можно описать с применением фазовой теории, которую подтверждают два обстоятельства: постоянство концентрации молекулярно растворенного ПАВ выше ККМ и наличие в области ККМ резкого излома на зависимостях физико-химическое свойство – концентрация.

Как классическое ПАВ монододециловый эфир декаэтиленгликоля значительно снижает величину поверхностного натяжения воды от 72.5 до 30.82 мН/м вследствие взаимодействий полярных оксиэтилированных групп и молекул воды. Раствор $C_{12}EO_{10}$ в присутствии нитратов лантаноидов в большей степени проявляет поверхностно-активные свойства, т.е. величина σ снижается до 27.08 мН/м и соответственно изменяется ККМ.

Структурирование в молекулярно-организованных системах, базирующихся на ПАВ, есть последовательность комбинаций стерических эффектов и отталкивающих усилий. В жидком носителе наличие компонента с молекулярной анизотропией инициирует организацию дифильных молекул в форме различных наноразмерных агрегатов. Для системы ПАВ–лантан в спектрах ЯМР наблюдается заметное уширение резонансных линий протонов, указывающее на появление в системе механизмов релаксации, связанных с возникновением анизотропной структуры [20]. Снижение величины ККМ в присутствии в растворе ПАВ ионов лантаноидов свидетельствует о том, что помимо дисперсионных взаимодействий большую роль играет электростатический фактор, поскольку трехвалентные ионы способны к ассоциации с мицеллами ПАВ благодаря электростатическим взаимодействиям [21].

Сложный характер предполагаемых меж- и внутримолекулярных взаимодействий в трехкомпонентной системе можно интерпретировать только с использованием более тонкого исследования с применением ряда физических и физико-химических методов.

Величины ККМ по данным тензиометрических (c_1) и кондуктометрических (c_2) исследований (моль/л) и значение поверхностного натяжения (σ, мН/м)

Система	$c_1 \times 10^4$	$c_2 \times 10^4$	σ
$C_{12}EO_{10} : H_2O$	0.92	0.91	30.82
$C_{12}EO_{10} : Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : H_2O$	0.61	0.59	28.19
$C_{12}EO_{10} : La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : H_2O$	0.31	0.32	27.08

Жидкокристаллическое поведение

Способность ПАВ образовывать лиотропную мезофазу в растворах имеет важное практическое значение. В изотропной фазе, когда достигнута ККМ, молекулы ПАВ агрегируются в сферические мицеллы. При увеличении концентрации ПАВ в воде мицеллы растут, становятся анизометричными и способными формировать также трубчатые или дисковые агрегаты. Предполагается, что эти мицеллярные образования являются конструкционными узлами как в изотропной фазе, так и в структуре лиотропной мезофазы [22].

В работе [14] нами была предпринята попытка определить роль иона металла в процессе формирования мезофазы. По данным ИК-спектроскопии было установлено, что в основе лежат молекулярно-структурные изменения, происходящие в исследуемой системе при образовании ЛЖК-фазы за счет водородных связей, а также изменения конформации гибких полярных оксиэтиленовых групп при координации ионом лантаноида.

Нами исследован возможный лиомезоморфизм систем, априори способных, как было показано выше, к формированию мицеллярных агрегатов. Методом поляризационной оптической микроскопии изучена бинарная система $C_{12}EO_{10} : H_2O$. При исследовании в поляризованном свете тонкого слоя образца наблюдалась текстура веерного типа (рис. 4), что позволяет охарактеризовать на-

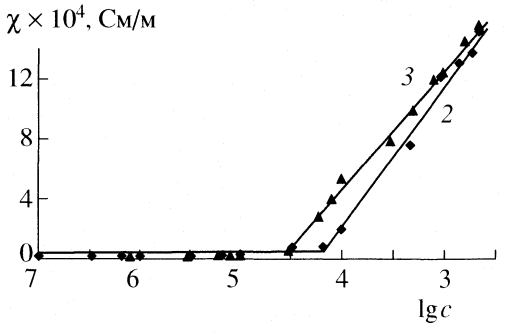


Рис. 3. Зависимости специфической электропроводности от логарифма концентрации; *2*, *3* – см. рис. 1.

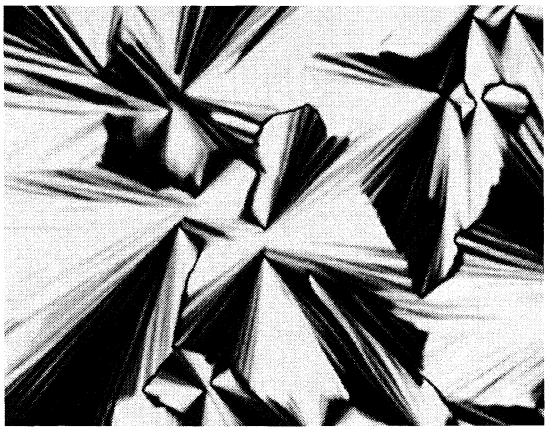


Рис. 4. Веерная текстура гексагональной лиотропной мезофазы. Поляризационный микроскоп ×96.

блюдаемую организацию мицелл в мезофазе как гексагональную. Температуры фазовых переходов и области существования мезофазы представлены на фазовой диаграмме (рис. 5а). Формирование лиотропного жидкого кристалла (*LLC*) происходит в диапазоне концентраций от 38 до 78 мас. % ПАВ. При 50 мас. % наблюдается максимальный интервал существования мезофазы: ΔT = 60 K. Воспроизводимость данных после проведения нескольких циклов нагрева и охлаждения свидетельствует о стабильности систем.

При достижении высоких концентраций (более 80 мас. %) наблюдается область кристаллического состояния (*C*) с низкой температурой перехода в изотропную жидкость (*I*) (9.8°C для 90 мас. %). При 100 мас. % температура фазового перехода составляет 23.2°C.

Поляризационные исследования тройных систем в присутствии ионов лантаноидов также показали наличие сред, обладающих лиотропным мезоморфизмом. Фазовые диаграммы тройных систем $C_{12}EO_{10} : La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : H_2O$ и $C_{12}EO_{10} : Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : H_2O$ представлены на рис. 5б, в. Формирование мезофазы происходит практически независимо от типа иона лантаноида в близких концентрационных пределах: 51.2 мас. % для системы $C_{12}EO_{10} : Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : H_2O$ и 50.4 мас. % для $C_{12}EO_{10} : La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : H_2O$.

При увеличении концентрации наблюдается постепенный рост температуры фазового перехода в изотропную жидкость, системы становятся более термостабильными. Максимальный интервал существования мезофазы в обоих случаях наблюдается в бинарных системах в отсутствие воды, причем для системы $C_{12}EO_{10} : La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ характерны наиболее высокая температура перехода в изотропную фазу (127.9°C) и соответственно максимальная область существования мезофазы ΔT = 122.9 K.

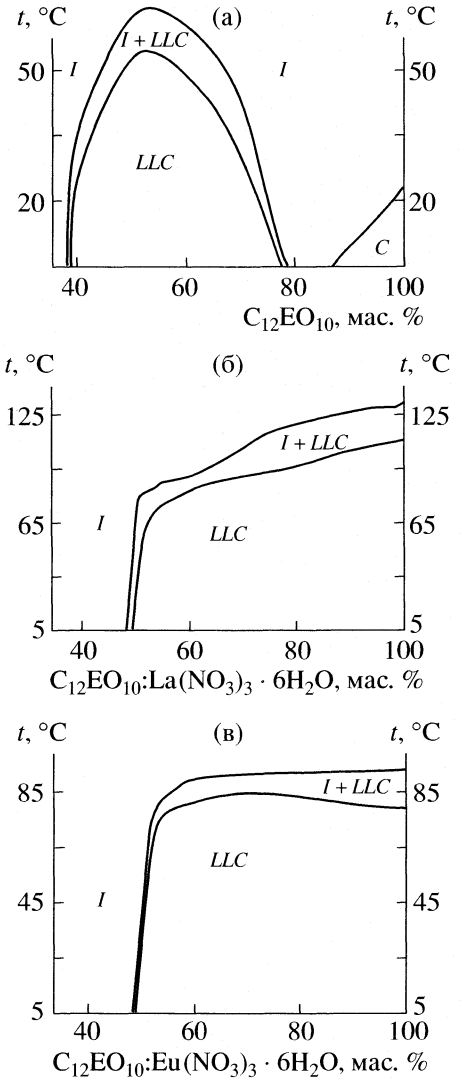


Рис. 5. Фазовые диаграммы систем: а – $C_{12}EO_{10} : H_2O$, б – $C_{12}EO_{10} : La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : H_2O$, в – $C_{12}EO_{10} : Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : H_2O$.

Для лантаноидсодержащих систем характерна наблюдаемая в поляризационном свете веерная текстура, отнесенная нами к 2D-гексагональной мезофазе. Согласно данным рентгеновской дифракции в малых углах, для образца системы $C_{12}EO_{10} : Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : H_2O$ (60 мас. %) значения параметров гексагональной симметрии составляют: d = 55.5 Å, a = 64.08 Å, что согласуется с известными величинами для 2D-гексагональной упаковки металлсодержащих лиотропных фаз [23]. Известное подобие физико-химических свойств лантаноидов позволяет утверждать, что аналогичные лиотропные мезофазы можно получить и для других ионов этой подгруппы.

Таким образом, исследованы поверхностно-активные эффекты водных растворов мицеллярных предшественников жидкокристаллических систем.

Установлено, что введение иона металла снижает ККМ и облегчает возможность самоорганизации в лиотропные мезофазы систем амфифильных веществ и нитратов лантаноидов. Показано образование гексагональной мезофазы, найдены ее геометрические параметры и установлены концентрационные и температурные диапазоны существования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32923).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Demus D., Goodby J., Gray G.W. et al.* Handbook of liquid crystals. N.Y.: Wiley-VCH, 1998. P. 341–392.
2. *Brun A., Albouy D., Perez E. et al.* // Langmuir. 2001. V. 17. P. 5208.
3. *Gray D.H., Gray D.H.* // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 1827.
4. *Eftekharzadeh S., Stupp S.I.* // Ibid. 1997. V. 9. P. 2059.
5. *Jiang X., Xie Y., Lu J. et al.* // Ibid. 2001. V. 13. P. 1213.
6. *Браун Г., Уолкен Дж.* Жидкие кристаллы и биологические структуры. М.: Мир, 1982. 200 с.
7. *Lindman B., Jonsson B., Holmberg K. et al.* Surfactants and polymers in aqueous solution. N.Y.: Wiley-VCH, 2001. P. 33–60.
8. *Dag O., Soten I., Celic O. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2003. V. 13. № 1. P. 30.
9. *Gin D.L., Gu W., Pindzola B.A., Zhou W.-J.* // Acc. Chem. Res. 2001. V. 34. P. 973.
10. *Nelson P., Elliott J., Attard G., Owen J.* // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 524.
11. *Sanchez C., Soler-Illia G.J. de A.A., Ribot F. et al.* // Ibid. 2001. V. 13. P. 3061.
12. *Tura C., Coombs N., Dag O.* // Ibid. 2005. V. 17. P. 573.
13. *Galyametdinov Yu.G., Jervis H.B., Bruce D.W., Binnemans K.* // Liquid Cryst. 2001. V. 28. № 12. P. 1877.
14. *Селиванова Н.М., Лобков В.С., Барабанов В.П. и др.* // Докл. РАН. 2005. Т. 401. № 3. С. 352.
15. *Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И.* Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1988. 163 с.
16. *Спицын В.И., Мартыненко Л.И.* Координационная химия редкоземельных элементов. М.: Изд-во МГУ, 1979. 254 с.
17. *Абрамзон А.А., Гаевой Г.М.* Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1979. С. 88, 202.
18. *Lin S.-Y., Lin Y.-Y., Chen E.-M. et al.* // Langmuir. 1999. V. 15. P. 4370.
19. *Rubingh D.N.* Solution Chemistry of Surfactants / Ed. by K.L. Mittal. N.Y.: Plenum Press, 1979. V. 1. 337 p.
20. *Идиятуллин Б.З., Нурмухаметов Р.Р., Зуева О.С. и др.* // Структура и динамика молекулярных систем. Казань: Изд-во КГУ, 2004. Вып. XI. С. 225.
21. *Tapia M.J., Burrows H.D., Azenha D.G. et al.* // J. Phys. Chem. 2002. V. 106. P. 6966.
22. *Donnio B.* // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2002. V. 7. P. 371.
23. *Huo Q., Margolese D.I., Stucky G.D.* // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 1147.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 758–762

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.8:541.65

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ РАСТВОРОВ C_{60} НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ОСАЖДЕННОГО ФУЛЛЕРИТА

© 2006 г. Ю. М. Шульга*, С. А. Баскаков*, В. М. Мартыненко*, В. И. Петинов*, В. Ф. Разумов*, Д. В. Щур**

**Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Московская область, Черноголовка*
E-mail: shulga@icp.ac.ru
***Национальная академия наук Украины, Институт проблем материаловедения, Киев*

Поступила в редакцию 09.06.2005 г.

Изучена структура фуллерита, осажденного из растворов в толуоле, хлорбензоле и 1,2-дихлорбензоле при добавлении в них изопропилового спирта. Показано, независимо от вида исходного растворителя, параметр ГЦК-решетки осажденного фуллерита заметно уменьшается, если его кристаллизация осуществляется в ультразвуковом поле. Влияние ультразвука на размер осажденных кристаллитов не обнаружено.

Известно, что чистый покупной фуллерен плохо растворяется. Это связывают с наличием на поверхности кристаллитов полимерной фазы, которая образуется непосредственно в процессе получения или длительного хранения препарата. До последнего времени фуллерит обычно получали осаждением из раствора C_{60} при постепенном выпаривании растворителя. Для окончательного удаления остатков растворителя фуллерит подвергали перекристаллизации методом вакуумной сублимации. Чистые препараты фуллерита в процессе сублимации и хранения подвергаются воздействию света и в результате частично полимеризуются.

Недавно был предложен новый способ получения поликристаллического фуллерита [1], основанный на осаждении фуллерита из раствора C_{60} в более мягких условиях, т.е. без нагрева и испарения растворителя и без вакуумно-сублимационной очистки. Этот способ предполагает использование специального разбавителя, например, изопропилового спирта, добавление которого в раствор C_{60} вызывает осаждение кристаллов фуллерита. Таким образом удалось получать по довольно простой схеме хорошо растворимый в ароматических углеводородах фуллерит. Открылись также новые возможности для различных воздействий на растворы с целью изучения их влияния на структуру осажденных кристаллитов C_{60}.

В представленной работе исследовали структурные особенности фуллеритов, осажденных из раствора по новому способу [1] с применением ультразвука (УЗ). Было предположено, что осаждение кристаллов фуллеритов в условиях непрерывной УЗ-обработки может уменьшить размер кристаллитов фуллерена и даже привести к аморфизации фуллерита. Однако оказалось, что при УЗ-воздействии на растворы C_{60} образующиеся осадки содержат фуллерит с гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК), и размеры кристаллитов практически не зависят от того, обрабатывались ультразвуком или нет растворы при осаждении. Влияние ультразвука неожиданно проявилось в сжатии решетки фуллерита, осажденного при УЗ-воздействии на раствор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный фуллерит содержал 99.5% основного вещества – фуллерена C_{60}. В качестве растворителя использовали толуол, хлорбензол и 1,2-дихлорбензол, а в качестве разбавителя-осадителя – высокочистый изопропанол. Растворители и осадитель непосредственно перед проведением опытов дополнительно очищали путем перегонки.

Эксперимент по осаждению фуллерита из раствора заключался в следующем. Ненасыщенный раствор фуллерита в круглодонной колбе помещали в заполненную водой УЗ-ванну емкостью 10 л. Колбу жестко закрепляли с помощью штатива в ванне и подвергали УЗ-обработке на частоте 35 кГц. УЗ-мощность, подводимая к ванне, соответствовала 200 Вт. После пятиминутной непрерывной УЗ-обработки, стимулирующей процесс растворения фуллерена C_{60}, в раствор добавляли изопропанол, объем которого в ~5 раз превышал объем первичного раствора. УЗ-обработка раствора не прерывалась после добавления осадителя еще в течение 60 мин. При этом раствор становился светлым. Затем образовавшуюся взвесь отфильтровывали. Собранный на фильтре порошок фуллерита сушили на воздухе в течение 5–10 ч. Для сравнения аналогичный эксперимент по рас-

творению фуллерена C_{60} и осаждению фуллерита после добавления осадителя проводили без УЗ-обработки раствора. Температура раствора при УЗ-обработке поднималась незначительно (не более 5 K в течение 60 мин УЗ-воздействия). Такой слабый рост температуры обусловлен хорошим тепловым контактом между исследуемым раствором и объемом ванны, содержащей около 10 л воды.

Структуру полученных осадков определяли из анализа ИК-спектров и рентгеновских дифрактограмм. ИК-спектры регистрировали спектрометром Perkin-Elmer Spectrum BX-II, образцы для которого приготовляли в виде таблеток, спрессованных из смеси порошков бромида калия и небольшого количества фуллерита. Рентгенограммы получали с помощью дифрактометра ДРОН АДП-1, используя монохроматическое CuK_α-излучение.

Анализ состава газов, образующихся при нагреве исследуемых осадков, осуществляли с помощью масс-спектрометра МИ 1201В. Ионизацию газа в ионном источнике спектрометра проводили пучком электронов с энергией 70 эВ. Для изучения газовыделения навеску исследуемого фуллерита массой ~100 мг помещали в кварцевую ампулу пиролизера, соединенную с системой напуска масс-спектрометра через вентиль тонкой регулировки. Чтобы удалить из образца адсорбированные и слабосвязанные газовые примеси кварцевую ампулу с образцом предварительно откачивали в течение суток при давлении 2×10^{-5} Па. Затем откаченную ампулу изолировали от вакуумной системы спектрометра и постепенно осуществляли нагрев образца до требуемой температуры. На каждой ступени нагрева образец выдерживался при фиксированной температуре в течение 3 ч, затем через вентиль тонкой регулировки объем кварцевой ампулы соединяли с масс-спектрометром и осуществляли масс-спектрометрический анализ выделившегося из образца газа. После проведения анализа кварцевую ампулу вновь откачивали до высокого вакуума, отсоединяли вентилем от вакуумной системы и нагревали вновь образец до следующей более высокой температуры. Масс-спектры газов регистрировали в интервале $1 \le m/z \le 150$, где m – атомная масса, z – заряд иона.

Присутствие хлора в образцах определяли методом Шенигера [2].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнительный анализ полос поглощения ИК-спектров исходного образца фуллерита, полученного вакуумной сублимацией, и образцов фуллерита, осажденных непосредственно из растворов C_{60} в толуоле, хлорбензоле и дихлорбензоле, показал, что они имеют по четыре одинаковые полосы поглощения (рис. 1). Как из относительной интенсивности полос, так и из совпадения их положения с ИК-активными модами (F_{1u}) высокосимметричной (I_h) молекулы C_{60} (526.7, 576.2, 1182.7 и 1429.7 $см^{-1}$) следует, что ИК-спектры исследуемых образцов принадлежат одному и тому же веществу – фуллериту. Другие полосы с существенной интенсивностью, которые можно было бы связать с присутствующими в исследуемых образцах примесями растворителя и/или осадителя в спектрах последних трех образцов практически отсутствуют.

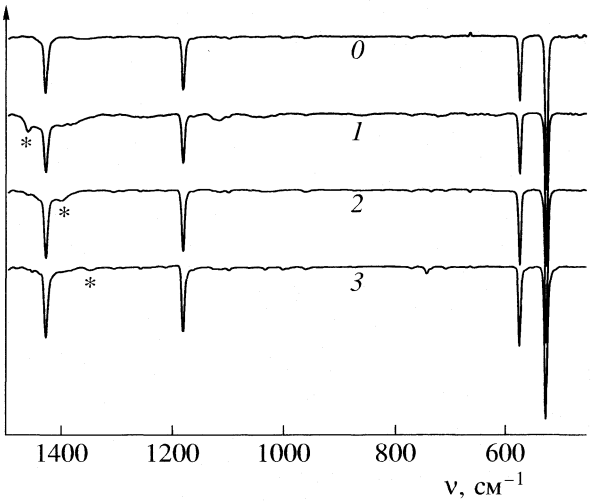


Рис. 1. ИК-спектры фуллеритов C_{60}, полученных осаждением из раствора толуола (*1*), хлорбензола (*2*) и дихлорбензола (*3*). Для сравнения приведен спектр фуллерита, полученного вакуумной сублимацией (*0*). Звездочкой отмечены наиболее интенсивные полосы поглощения, отсутствующие в спектре фуллерита, полученного вакуумной сублимацией.

Анализ положения малоинтенсивных полос, наиболее заметные из которых отмечены на рис. 1 звездочкой, показал, что они обусловлены молекулами растворителя. Отношение интегральных интенсивностей этих полос к интенсивности пика при 526.7 $см^{-1}$ колеблется в пределах 0.03–0.06. Количественное определение содержания примеси методом ИК-спектроскопии требует приготовления калибровочных образцов, что для рассматриваемого случая сделать достаточно сложно, поскольку они представляют собой смесь твердой фазы (фуллерит) и летучей жидкой фазы (растворитель). Однако оценку сверху сделать легко: доля примеси не превышает измеренного отношения интегральных интенсивностей полос. Это следует из того, что удельная интенсивность полос поглощения высокосимметричной молекулы C_{60} меньше интенсивности полос обладающих дипольным моментом молекул растворителя. Анализ на хлор фуллерита, полученного из дихлорбенола, показал, что в образце содержится 1.4 мас. % галогена или ~3 мас. % дихлорбензола, что подтверждает

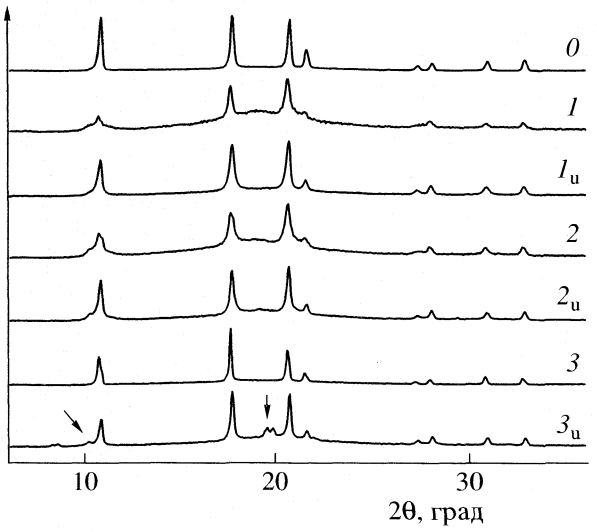


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы фуллеритов C_{60}, полученных осаждением из раствора толуола (*1*), хлорбензола (*2*) и дихлорбензола (*3*). Индексом "u" помечены дифрактограммы образцов, полученных при ультразвуковой обработке. Для сравнения приведена дифрактограмма фуллерита, полученного вакуумной сублимацией (*0*). Стрелкой отмечены пики, относящиеся к примеси, соответствующей ГПУ-фазе.

оценку, сделанную с использованием ИК-спектров. Отметим, что полосы поглощения, которые можно было бы приписать изопропанолу, в спектрах отсутствуют. Никакого влияния УЗ-обработки растворов C_{60} на ИК-спектры всех осажденных образцов не было обнаружено.

Более чувствительной к воздействию ультразвука на раствор оказалась кристаллическая решетка фуллеритов. На рентгенограммах всех образцов (рис. 2) видны достаточно узкие пики, соответствующие ГЦК-решетке фуллерита. Помимо пиков основной ГЦК-фазы на дифрактограммах некоторых образцов присутствуют слабоинтенсивные пики, которые на рис. 2 отмечены стрелками. Часть их может быть обусловлена искажениями, связанными с чередованием основной трехслойной кубической и примесной двухслойной гексагональной упаковок [3]. Возможно также, что в некоторых образцах образуется небольшое количество сольватов (сокристаллов фуллерена и растворителя) [4].

Увеличение параметра ГЦК-решетки исследуемых фуллеритов C_{60} (Δa_0) по сравнению с таковым для фуллерита, полученным вакуумной сублимацией (a_0 = = 14.14 Å), а также размер кристаллитов в направлении, перпендикулярном плоскости 220 (D_{220})

Растворитель	D_{220}, нм	Δa_0, Å	D_{220}, нм	Δa_0, Å
	без УЗ-обработки		с УЗ-обработкой	
Толуол	40	0.12	32	0.05
Хлорбензол	27	0.13	39	0.05
1,2-Дихлорбензол	70	0.14	46	0.03

Примечание. Осадитель для всех образцов 2-пропанол.

Остановимся на основной ГЦК-фазе. Размер кристаллитов этой фазы в направлении, перпендикулярному плоскости [220], оценивался с помощью отношения Шеррера: $D_{220} = k\lambda/\beta\cos\theta_{220}$, где k – константа, которая в случае кубической решетки близка к единице; λ – длина волны рентгеновского излучения, θ_{220} – дифракционный угол, и β – полуширина дифракционного пика (в радианах). Значения D_{220} исследуемых образцов представлены в таблице. Они свидетельствуют о том, что УЗ-обработка раствора C_{60} практически не повлияла на размер кристаллитов ГЦК-фазы фуллерита. Характерно, что размер кристаллитов соответствует нескольким десяткам нанометров и практически не зависит от вида растворителя.

В то же время результаты определения параметра ГЦК-решетки a_0 для изученных образцов однозначно указывают на то, что для образцов, полученных при УЗ-обработке, эта величина меньше, чем для образцов, полученных без обработки (см. таблицу). Уменьшение параметра решетки фуллерита обычно связывают с уменьшением уровня примеси в кристалле. Чтобы установить характер примеси, концентрация которой, как было показано выше, не очень высока, было проведено масс-спектрометрическое исследование газов, выделяемых исследуемыми образцами.

На рис. 3 представлены для примера масс-спектры газов, выделяющихся при нагреве образцов, осажденных из раствора C_{60} в толуоле (C_7H_8). Наиболее интенсивны в спектре *2* пики с m/z = 91 и 92, соответствующие ионам $[C_7H_7]^+$ и $[C_7H_8]^+$. Аналогичные по характеру масс-спектры выделившихся газов были получены при нагреве образцов фуллерита, осажденных из растворов C_{60} в хлорбензоле и дихлорбензоле. Наиболее интенсивные пики в этих спектрах принадлежали соответствующим растворителям.

Очевидно, что молекулы растворителя, которые являются основной примесью во всех исследованных образцах, не могут изменить параметр ГЦК-решетки ввиду своих достаточно больших размеров. Ван-дер-вальсовский объем октопоры в ГЦК-решетке фуллерита ($V_{окт}$) можно оценить, используя выражение $V_{окт} = (4/3)\pi R_{окт}^3$, где $R_{окт}$ – радиус октопоры, равный 2.06 Å [5, 6]. Отсюда $V_{окт} = 36.6$ Å^3. Молекула 1,2-дихлорбензола в жидкой фазе при нормальных условиях занимает объем (V), равный $M/\rho N_A$, где M – молекулярная масса, ρ – плотность дихлорбензола при нормальных условиях, N_A – число Авогадро. Отсюда легко сосчитать, что V = 187.1 Å^3. Рассчитанные таким же образом объемы молекул хлорбензола, толуо-

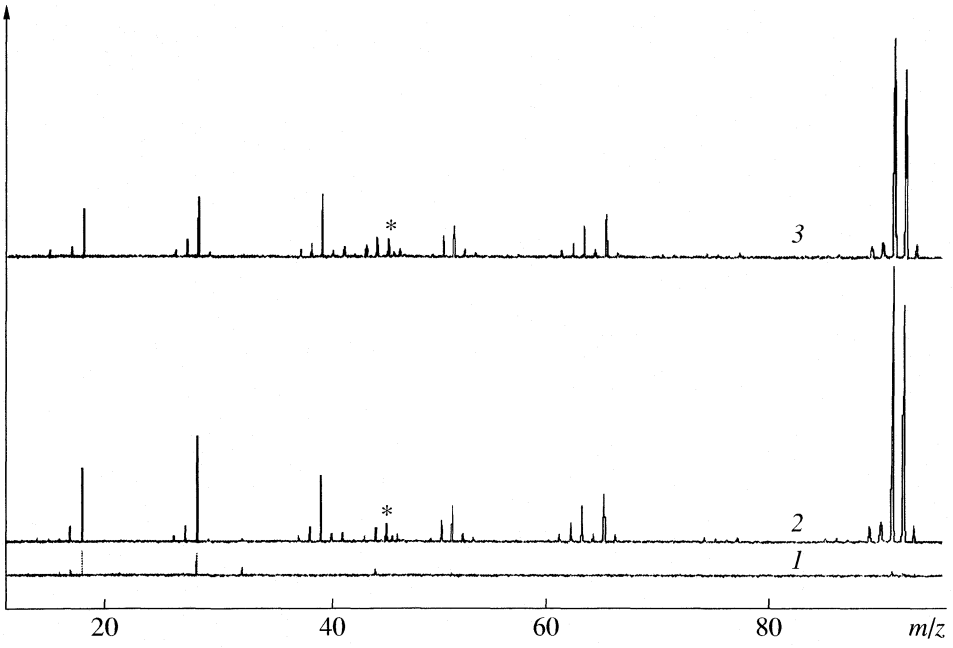


Рис. 3. Масс-спектры фона (*1*) и газа, выделенного при нагреве образцов фуллерита, полученных при осаждении изопропиловым спиртом толуольного раствора C_{60}. Температурные интервалы сбора газовой фазы комнатная температура – 373 (*2*) и 373–473 K (*3*). Звездочкой отмечены пики с $m/z = 45$.

ла и изопропилового спирта составляют 175.8, 176.5 и 127.0 Å^3 соответственно.

Таким образом, молекулы растворителя и спирта нельзя разместить в решетке фуллерита, не разрушив ее. Кандидатами на эту роль могут быть только малые молекулы, такие как H_2O, N_2, O_2 и оксиды углерода (CO и CO_2). Наиболее интенсивные пики, которые можно приписать этим молекулам соответствуют $m/z = 18$, 28, 32 и 44. Такие пики действительно наблюдаются в масс-спектрах газов, образующихся при нагреве исследуемых образцов.

Известно [7–9], что атомы инертных газов и молекулы CO и CO_2 могут занимать октопоры в ГЦК-решетке фуллерита, увеличивая тем самым параметр решетки. Возможность захвата газовых включений фуллеритом в процессе его осаждения из растворов была проверена специальными исследованиями. В этих опытах растворы насыщались аргоном. На рис. 4 для примера представлен спектр газа, выделившегося из образца фуллерита, который был осажден из раствора C_{60} в дихлорбензоле, предварительно насыщенного аргоном путем пропускания Ar через раствор. Для сравнения также представлен спектр газа, выделившегося из образца фуллерита, осажденного из раствора C_{60} в дихлорбензоле, предварительно насыщенного воздухом.

Как видно из приведенных спектров, каждый образец содержит в основном те газы, которыми предварительно насыщался маточный раствор. В масс-спектре *1* наиболее интенсивны пики, принадлежащие воздуху {m/z = 28 (N_2^+) и 32 (O_2^+)}. В масс-спектре *2* ярко проявляется выделившийся из образца аргон {пик максимальной интенсивности с $m/z = 40$ (Ar^+) и более слабый пик с $m/z = 20$ (Ar^{2+})}. Естественно, что в обоих спектрах также обнаруживаются пики, обусловленные остатками

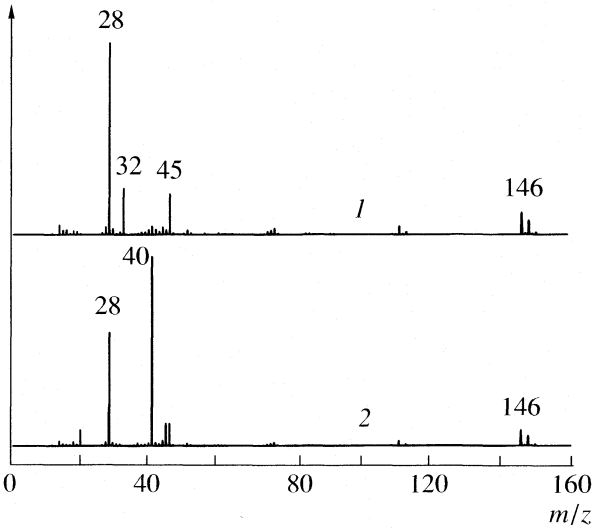


Рис. 4. Масс-спектры газов, выделяемых при нагреве образцов фуллерита, осажденных из раствора C_{60} в дихлорбензоле при длительном насыщении раствора воздухом (*1*) и Ar (*2*).

растворителя (пики с m/z = 146). Таким образом, из приведенных на рис. 4 масс-спектров следует, что при осаждении и кристаллизации фуллерита из раствора C_{60} в дихлорбензоле с участием осадителя (изопропанола) фуллерит захватывает в решетку в виде примеси растворенные в осадителе и растворителе низкомолекулярные газы.

Теперь можно с большой достоверностью представить, как УЗ-обработка раствора C_{60} влияет на кристаллическую структуру осажденного фуллерита. При быстром введении в раствор фуллерена большого объема спирта образуются небольшие "капли" пересыщенного раствора фуллерена, где и происходит кристаллизация фуллерита. Кристаллизуясь, фуллерит захватывает растворенные в растворителе и/или в спирте (если кристаллизация происходит на границе спирт–растворитель) молекулы газов, и параметр его кристаллической решетки увеличивается. УЗ-обработка раствора приводит к его дегазации по известному механизму [10, 11], что в конечном итоге уменьшает концентрацию газов в решетке фуллерита. После УЗ-очистки раствора C_{60} от растворенных газов фуллерит осаждается с более плотной ГЦК-решеткой.

В заключение остановимся на отсутствие влияния ультразвука на размер кристаллитов осажденного фуллерита. При быстром введении большого объема изопропанола в раствор фуллерена образуется сложная система в виде взвеси метастабильных "капель" пересыщенного раствора C_{60} в бинарном растворе из ароматического растворителя и изопропанола. Такая система формируется потому, что из фрактальной структуры фронта смешения изопропанола с ароматическим растворителем в первое мгновение выталкиваются молекулы C_{60} и ассоциативно связанные с ними молекулы растворителя. Молекулы растворителя не могут быстро выйти из "капли" пересыщенного раствора фуллерена в бинарный раствор, образовавшейся при добавлении спирта, так как все его молекулы имеют определенную энергию связи с фуллереном. При достижении некоторого критического размера "капли" фуллерен вследствие сильного концентрационного пересыщения начинает быстро "уходить" из ее объема в кристаллическую фазу, образуя нанокристаллики фуллерита. Соответствующая часть молекул растворителя, ранее связанная с фуллереном, тоже покидает "каплю" пересыщения, диффундируя в бинарный раствор.

Используя оценки размеров областей когерентного рассеяния, приведенные в таблице, и данные по предельным концентрациям фуллерена в исследованных растворителях [8, 9], можно оценить предельный критический размер этих "капель". Оказалось, что для всех исследованных растворов он практически одинаков и равен 10^{-5} см. Несомненно, что при такой фрактальной структуре пересыщенного раствора фуллерена в бинарном растворителе, состоящем из ароматического растворителя и изопропанолового спирта, воздействие ультразвука на размер осаждаемых кристаллитов должно быть малоэффективным, так как характерный размер "капли" значительно меньше размера кавитационного пузырька.

Таким образом, ультразвуковое облучение растворов фуллеренов в толуоле, хлорбензоле и дихлорбензоле позволило при добавлении в раствор изопропилового спирта получить фуллерит с ГЦК-решеткой, которая оказалась более плотной по сравнению с образующейся без облучения. Влияние ультразвука связывается с удалением из раствора газов, внедряющихся в решетку фуллерита при кристаллизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schur D.V., Dubovoi A.G., Anikina N.S. et al.* // Proc. VII Intern. Conf. "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides". Alushta–Cremia–Ukraine, September 16–22, 2001. P. 478.
2. *Schöniger W.* // Mikrochim. Acta. 1955. P. 123.
3. *Skokan E.V., Privalov V.I., Arkhangelskii I.V. et al.* // J. Phys. Chem. 1999. V. 103. P. 2050.
4. *Korobov M.V., Stukalin E.B., Mirakyan A.L. et al.* // Carbon. 2003. V. 41(14). P. 2743.
5. *Assink R.A., Shirber J.E., Loy D.A. et al.* // J. Mater. Res. 1992. V. 7(8). P. 2136.
6. *Rosseinsky M.J.* // Mater. Chem. 1995. V. 5(8). P. 1497.
7. *Gadd G.E., Moricca S., Kennedy S.J. et al.* // J. Phys. Chem. Sol. 1997. V. 58(11). P. 1823.
8. *Holleman I., Helden von G., Olhof E.H.T. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 1138.
9. *Gadd G.E., James M., Moricca S. et al.* // J. Phys. Chem. Sol. 1998. V. 59(9). P. 1383.
10. *Margulis M.A.* Sonochemistry and Cavitation. L.: Gordon & Breach Publ., 1995.
11. *Бреховских Л.М., Гончаров В.В.* Введение в механику сплошных сред. М.: Наука, 1982.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 763–766

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.353.21:544.332

МЕТОД РАСЧЕТА ЭНТАЛЬПИИ ГИДРОФОБНОГО ЭФФЕКТА

© 2006 г. Б. Н. Соломонов, И. А. Седов, М. А. Варфоломеев

Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета
E-mail: Boris.Solomonov@ksu.ru

Поступила в редакцию 30.03.2005 г.

Для соединений, неспособных к специфическому взаимодействию с водой, предложен новый метод определения энтальпии гидрофобного эффекта, основанный на разделении энтальпии гидратации на вклады: энтальпию неспецифической гидратации и энтальпию гидрофобного эффекта. Вклад неспецифической гидратации определен по ранее разработанному методу. Определены энтальпии гидрофобного эффекта инертных газов, алканов, ароматических углеводородов и их производных. Установлено, что для инертных газов и алканов энтальпия гидрофобного эффекта отрицательна и не зависит от размера растворяемой в воде молекулы, а для ароматических соединений – положительна и растет с увеличением размера молекулы.

Неполярные вещества имеют низкую растворимость в воде в широком температурном интервале. Считается, что это явление обусловлено гидрофобным эффектом. В изучении гидрофобности можно выделить два подхода. В первом подходе используется понятие гидрофобных взаимодействий, определяемых как нековалентное взаимодействие ("притяжение") между неполярными молекулами или неполярными фрагментами молекул. Во втором подходе используются термодинамические функции гидратации, при этом рассматривается поведение отдельной неполярной молекулы, а не их агрегация. Мы будем использовать второй подход.

Гидрофобный эффект характеризуется [1], во-первых, большой положительной энергией Гиббса переноса неполярного вещества из газовой фазы в воду и из неполярной среды в воду, во-вторых, большой отрицательной энтропией гидратации, в-третьих, близкой к нулю энтальпией растворения алканов и, в-четвертых, большим изменением теплоемкости при гидратации. Объяснению указанных явлений посвящено большое количество теоретических работ. Обширный обзор результатов исследований гидрофобности приведен в [2].

За величину гидрофобного эффекта обычно принимается экспериментально определяемое различие термодинамических функций сольватации одного и того же соединения в воде и растворителе-стандарте, в котором предполагается "отсутствие гидрофобности". (Здесь и далее под термодинамическими функциями растворения и сольватации понимаются избыточные мольные функции для предельно разбавленных растворов.) В качестве стандартов берутся как неполярные растворители [3, 4], так и водно-органические смеси [5, 6], и даже вода при высокой температуре, когда сетка водородных связей разрушается [7, 8]. Такой произвол в выборе стандарта приводит к тому, что результаты зачастую отличаются даже по знаку. К тому же, если брать неполярный растворитель как стандарт, то "гидрофобностью" будут обладать и растворы в других неполярных растворителях, так как различия в энергиях сольватации могут быть довольно велики.

Несколько иной подход встречается в работах Абрахама [9–11]. Он показал, что энергии Гиббса и энтальпии сольватации инертных газов и алканов в органических растворителях подчиняются единой линейной зависимости от параметра, связанного с размером молекулы. В воде же наблюдаются две различные зависимости. Параметры гидрофобного эффекта алканов определяются как разность параметров гидратации алкана и инертного газа с таким же размером. Эти параметры находятся экстраполяцией упомянутой линейной зависимости. Предполагается, что параметры гидрофобного эффекта для инертных газов равны нулю, что является произвольным допущением.

В работах [12, 13] был предложен метод определения термодинамических параметров гидрофобного эффекта, в котором термодинамические функции гидратации ($\Delta G^{A}_{гидр}$ и $\Delta H^{A}_{гидр}$) соединений А, неспособных к специфическому взаимодействию с водой (образованию водородных или других донорно-акцепторных связей), представляются в виде суммы термодинамических функций неспе-

цифической гидратации ($\Delta G^{A}_{\text{гидр(неспец)}}$ и $\Delta H^{A}_{\text{гидр(неспец)}}$) и гидрофобного эффекта ($\Delta G^{A}_{\text{г.э}}$ и $\Delta H^{A}_{\text{г.э}}$):

$$\Delta G^{A}_{\text{гидр}} = \Delta G^{A}_{\text{гидр(неспец)}} + \Delta G^{A}_{\text{г.э}},$$
$$\Delta H^{A}_{\text{гидр}} = \Delta H^{A}_{\text{гидр(неспец)}} + \Delta H^{A}_{\text{г.э}}. \quad (1)$$

Величины $\Delta G^{A}_{\text{гидр(неспец)}}$ и $\Delta H^{A}_{\text{гидр(неспец)}}$ определяют из линейной зависимости между энергией Гиббса и энтальпией сольватации вещества A в серии растворителей от видоизмененного параметра Гильдебрандта δ^{*}_{S}. Параметр δ^{*}_{S} получается, если вместо энтальпии испарения взять разность энтальпии испарения и энтальпии ассоциации на моль растворителя. Тогда вместо $\delta_S = [(\Delta H_{\text{исп}} - RT)/V^{S}_{M}]^{1/2}$ получаем

$$\delta^{*}_{S} = [(\Delta H_{\text{исп}} - RT - \Delta H_{\text{асс}})/V^{S}_{M}]^{1/2}. \quad (2)$$

Термодинамические функции растворения в воде отклоняются от общей для остальных растворителей линейной зависимости. Величины $\Delta G^{A}_{\text{г.э}}$ и $\Delta H^{A}_{\text{г.э}}$ определяют по разности ($\Delta G^{A}_{\text{гидр}} - \Delta G^{A}_{\text{гидр(неспец)}}$) и ($\Delta H^{A}_{\text{гидр}} - \Delta H^{A}_{\text{гидр(неспец)}}$) соответственно.

В методе, описанном в работах [12, 13], можно выделить два основных недостатка. Во-первых, не для всех соединений A наблюдается линейная зависимость параметров сольватации от δ^{*}_{S}. Во-вторых, для построения зависимости термодинамических функций сольватации от δ^{*}_{S} требуется большое число экспериментальных данных.

В настоящей работе мы предлагаем новый метод определения вклада гидрофобного эффекта в энтальпию гидратации, который лишен перечисленных недостатков.

Новый метод выделения энтальпии гидрофобного эффекта из энтальпии гидратации основывается на предложенном ранее способе определения энтальпии неспецифической сольватации [14, 15]. Согласно этому методу, энтальпия неспецифической сольватации может быть найдена по уравнению:

$$\Delta H^{A/S}_{\text{сольв(неспец)}} = (\delta h^{S_0} - \delta h^{C_6H_{12}})V^{A}_{x} + \Delta H^{A/C_6H_{12}}_{\text{сольв}} + [a_{S_0} + b_{S_0}(\delta h^{S})^{1/2}][(\Delta H^{A/S_0}_{p} - \Delta H^{A/C_6H_{12}}_{p}) - (\delta h^{S_0} - \delta h^{C_6H_{12}})V^{A}_{x}]. \quad (3)$$

Здесь $\Delta H^{A/S_0}_{p}$ и $\Delta H^{A/C_6H_{12}}_{p}$ – энтальпии растворения соединения A в растворителе S_0 и циклогексане; $\Delta H^{A/C_6H_{12}}_{\text{сольв}}$ – энтальпия сольватации A в C_6H_{12}; V^{A}_{x} – характеристический мольный объем Мак-Говена [16]; δh^{S} – удельная относительная энтальпия образования полости, определяемая как отношение теплоты растворения алкана в растворителе S к объему V_x алкана; a_{S_0} и b_{S_0} – эмпирические параметры растворителя S_0, полученные методом линейной регрессии.

Стандартный растворитель S_0 может быть в принципе выбран произвольно, но так, чтобы он не был алканом и не взаимодействовал специфически с веществами, растворяемыми в нем. В [14, 15] в качестве S_0 выбран тетрахлорметан. В настоящей работе в качестве стандартного растворителя взят бензол, так как мы располагаем большим количеством данных по теплотам растворения алканов и инертных газов в этом растворителе. Для бензола $a_{S_0} = 0.20$, $b_{S_0} = 0.38$. Согласно уравнению (1), разность энтальпий гидратации и неспецифической гидратации (3) и будет представлять собой энтальпию гидрофобного эффекта.

Таким образом, чтобы рассчитать энтальпию гидрофобного эффекта, необходимы экспериментальные значения энтальпий растворения A в циклогексане, бензоле и воде. Поскольку $\Delta H^{A}_{\text{г.э}} = \Delta H^{A}_{\text{гидр}} - \Delta H^{A}_{\text{гидр(неспец)}}$, то мы можем использовать энтальпии растворения A в воде и циклогексане вместо энтальпий сольватации. Кроме того, для расчета энтальпии гидрофобного эффекта необходимо также знать $\delta h^{C_6H_6}$, $\delta h^{C_6H_{12}}$ и δh^{H_2O}. Первые две равны 5.0 и 1.4×10^2 кДж/см^3 [15] соответственно. С величиной δh^{H_2O} ситуация сложнее.

Параметр $(\delta h^{S})^{1/2}$ имеет определенную аналогию с параметром Гильдебрандта δ_S, который описывает взаимодействие растворитель–растворитель [15]. Однако параметр Гильдебрандта связан с энергией всех взаимодействий растворитель–растворитель, тогда как $(\delta h^{S})^{1/2}$, по-видимому, – только с неспецифическими взаимодействиями. Это подтверждают не только результаты [15], но и полученные нами корреляции между сдвигом частоты валентных колебаний в ИК-спектрах растворов различных веществ A в серии растворителей S от $(\delta h^{S})^{1/2}$ [17].

Если мы разделим энтальпию растворения гексана в воде ($\Delta H^{C_6H_{14}/H_2O}_{p} = 0.20$ кДж/моль [18]) на объем его молекулы в соответствии с методом определения δh^{S} [15], то получим величину, близкую к нулю. Это означало бы, что неспецифические взаимодействия между молекулами воды такие же, как между молекулами алкана. Такой результат сильно расходится с общепринятыми представлениями о межмолекулярных взаимодействиях. Понятно, что величина δh^{H_2O}, определенная таким образом, включает в себя энтальпию гидро-

Энтальпии растворения в циклогексане, бензоле, воде и энтальпии гидрофобного эффекта, полученные по уравнениям (1) и (3), для различных соединений (кДж/моль, 298 K)

Соединение (A)	$V_x^A \times 10^{-2}$, см^3/моль	$\Delta H_p^{A/C_6H_{12}}$	$\Delta H_p^{A/C_6H_6}$	$\Delta H_p^{A/H_2O}$	$\Delta H_{г.э.}^A$	$\Delta H_{г.э.}^{A*}$
Гелий	0.0680	10.13	10.29	−0.67	−11	−14
Неон	0.0850	6.11	10.46	−3.85	−16	−16
Аргон	0.1900	−0.92	1.26	−12.26	−15	−15
Криптон	0.2460	−3.56	−1.92	−15.65	−15	−15
Ксенон	0.3290	−10.00	−7.11	−19.37	−14	−13
Водород	0.1086	5.19	6.36	−4.04	−11	−9.2
Азот	0.2222	2.13	4.27	−10.76	−17	−13
Кислород	0.1830	0.25	1.72	−12.19	−15	−12
Метан	0.2495	−3.01	−1.26	−13.18	−13	−11
Этан	0.3904	−11.13	−8.37	−19.50	−13	−11
Пропан	0.5313	−16.65	−13.39	−23.26	−13	−8.8
н-Пентан	0.8131	1.03	4.48	−1.01	−9.3	−9.2
н-Гексан	0.9540	1.17	4.90	0.20	−9.1	−7.9
н-Гептан	1.0949	1.60	5.56	2.70	−7.8	−7.5
н-Октан	1.2358	1.75	6.02	1.80	−9.7	−10
Циклогексан	0.8454	0.00	3.64	−0.10	−7.7	−7.1
Циклопентан	0.7045	0.13	2.89	−1.67	−7.8	–
3,3-Диэтилпентан	1.3767	0.79	6.49	2.50	−10	–
Бензол	0.7164	3.93	0.00	2.08	1.3	–
Хлорбензол	0.8388	3.77	0.13	5.20	3.8	–
1,4-Дихлорбензол	0.9612	22.20	17.91	20.50	1.2	–
Бромбензол	0.8914	4.48	0.21	6.20	4.8	–
Иодбензол	0.9746	5.48	0.84	4.00	1.8	–
Нафталин	1.0854	23.00	17.70	26.03	6.9	–
Антрацен	1.4544	29.70	24.68	46.70	19	–
Дифенил	1.3242	23.80	18.20	30.20	9.9	–

фобного эффекта. Чтобы получить величину, характеризующую только неспецифические взаимодействия между молекулами воды, мы воспользуемся результатами работ [12, 13], в которых были получены энтальпии гидрофобного эффекта для линейных алканов. Величина δh^{H_2O} определялась нами по формуле:

$$\delta h^{H_2O} = (\Delta H_p^{C_nH_{2n+2}/H_2O} - \Delta H_{г.э}^{C_nH_{2n+2}})/V_x^{C_nH_{2n+2}}. \quad (4)$$

При этом было взято среднее значение для линейных алканов с числом атомов углерода 5–8. Полученное нами значение $\delta h^{H_2O} = (9.5 \pm 1.0) \times \times 10^2$ кДж/см^3 оказывается близким к значениям δh ацетона (7.7×10^2 кДж/см^3) [15], диметилформамида (8.6×10^2 кДж/см^3) [15] и ацетонитрила (10.7×10^2 кДж/см^3) [15].

В таблице приведены значения энтальпий растворения различных соединений в циклогексане из [11, 15], бензоле [11, 18] и воде [11]. Величины V_x^A были определены по методике [16] или взяты из работы [15]. В двух последних колонках приведены значения энтальпий гидрофобного эффекта, полученных по уравнениям (1) и (3) и взятых из работ [12, 13]. В список соединений включены ароматические углеводороды и некоторые их производные. Несмотря на то, что есть данные об образовании слабых водородных связей с молекулой воды у некоторых из перечисленных соединений, в том числе и у такого неполярного веще-

ства, как бензол [19], мы полагаем, что в жидкой воде такие связи отсутствуют, так как для их образования потребовался бы разрыв связей вода – вода с энергией 15.5 кДж/моль [20]. На отсутствие таких связей указывают и полученные нами для этих соединений корреляции между энтальпией гидратации и электронной поляризуемостью [21].

Обращают на себя внимание следующие результаты. Во-первых, гидрофобный эффект для инертных газов и алканов экзотермичен. Это хорошо согласуется с представлениями об упрочнении сетки водородных связей вокруг растворенной неполярной молекулы. Во-вторых, напротив, для ароматических соединений он эндотермичен. Это указывает на различный механизм гидратации алканов и инертных газов, с одной стороны, и ароматических соединений, с другой. Следует отметить, что такие различия описаны в ряде работ [19, 21]. В-третьих, в работах [12, 13] было установлено, что энергия Гиббса гидрофобного эффекта алканов и инертных газов зависит от размера молекулы, а энтальпия – нет. Из данных таблицы видно, что энтальпия гидрофобного эффекта ароматических соединений растет с увеличением размера молекулы. В-четвертых, несмотря на различие в способах оценки энтальпии неспецифической гидратации двумя методами, они дают сходящиеся результаты для инертных газов.

Авторы выражают благодарность В.Б. Новикову за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Southall N.T., Dill K.A.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 1326.
2. *Blokziil W., Engberts J.B.F.N.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993. V. 32. P. 1545.
3. *Kauzmann W.* // Adv. Protein Chem. 1959. V. 14. № 1. P. 1.
4. *Leo A., Hausch C., Elkins D.* // Chem. Rev. 1971. V. 71. № 6. P. 525.
5. *Rouw A.C., Somsen G.* // J. Chem. Thermodyn. 1981. V. 13. № 1. P. 67.
6. *Balk R.W., Somsen G.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 23. P. 5093.
7. *Shinoda K., Kobayashi M., Yamaguchi N.* // Ibid. 1987. V. 91. № 20. P. 5292.
8. *Privalov P.L., Gill S.J.* // Pure and Appl. Chem. 1989. V. 61. № 6. P. 1097.
9. *Abraham M.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 19. P. 5477.
10. *Abraham M.H.* // Ibid. 1980. V. 102. № 18. P. 5910.
11. *Abraham M.H.* // Ibid. 1982. V. 104. № 8. P. 2085.
12. *Борисовер М.Д., Байталов Ф.Д., Соломонов Б.Н.* // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 5. С. 1020.
13. *Borisover M.D., Baitalov F.D., Solomonov B.N.* // J. Solut. Chem. 1995. V. 24. № 6. P. 579.
14. *Соломонов Б.Н., Новиков В.Б.* // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74. № 5. С. 758.
15. *Solomonov B.N., Novikov V.B., Varfolomeev M.A., Mileshko N.M.* // J. Phys. Org. Chem. 2005. V. 18. № 1. P. 49.
16. *Abraham M.H., McGowan J.C.* // Chromatographia. 1987. V. 23. P. 243.
17. *Соломонов Б.Н., Варфоломеев М.А., Климовицкий А.Е., Новиков В.Б.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 7. С. 1274.
18. *Соломонов Б.Н., Коновалов А.И., Новиков В.Б. и др.* // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 7. С. 1622.
19. *Graziano G., Lee B.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 10367.
20. *Luck W.A.P.* // J. Mol. Liq. 1986. V. 32. № 1. P. 41.
21. *Makhatadze G.I., Privalov P.L.* // Biophys. Chem. 1994. V. 50. P. 285.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2006, том 80, № 4, с. 767–768

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ La_2CoO_4(к)

© 2006 г. С. Н. Соловьев, К. А. Минасян, А. А. Корунов

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

E-mail: snsol@muctr.ru

Поступила в редакцию 22.11.2004 г.

В калориметре с изотермической оболочкой измерены энтальпии реакций La_2CoO_4(к), $CoCl_2$(к) и $LaCl_3$(к) с соляной кислотой. По полученным величинам с привлечением литературных данных рассчитана стандартная энтальпия образования La_2CoO_4(к) при 298.15 K ($\Delta_f H^\circ = -2179 \pm 7$ кДж/моль).

Кобальтаты редкоземельных элементов (РЗЭ) перспективны в качестве катализаторов дожигания продуктов сгорания моторных топлив. Для прогнозирования условий синтеза соединений и решения вопросов их практического использования необходимы надежные термодинамические данные. В данной работе представлены результаты определения энтальпии образования La_2CoO_4(к).

Образец этого соединения получали методом высокотемпературного синтеза из нитратов и оксидов соответствующих металлов. Химический анализ синтезированного образца позволил сделать вывод о том, что состав соединения соответствует стехиометрическому с точностью ±1.0%. Рентгенофазовый анализ образца, использованного в калориметрических опытах, показал его однофазность.

Образцы $CoCl_2$(к) и $LaCl_3$(к) получали из кристаллогидратов этих солей обезвоживанием при нагревании в токе осушенного хлороводорода. Препараты безводных солей хранили в сухом боксе с открытой поверхностью P_4O_{10}, откуда и брали навески для калориметрических опытов. Содержание воды в препаратах $CoCl_2$(к) и $LaCl_3$(к), найденное титрованием по методу Фишера, не превышало 0.05 мас. %. Для дополнительной проверки качества полученных образцов измеряли энтальпии растворения $CoCl_2$(к) и $LaCl_3$(к) в воде. Полученные величины -79.3 ± 0.5 кДж/моль (моляльность раствора $CoCl_2$ составила 0.010) и -136.0 ± 0.8 кДж/моль (моляльность раствора $LaCl_3$ составила 0.0014) в пределах погрешности совпадают с надежными справочными данными [1]: $-79.3 \pm \pm 0.3$ и -136.4 ± 0.4 кДж/моль соответственно.

Измерение энтальпий реакций проводили при 298.15 K в калориметре с изотермической оболочкой [2, 3]. Калориметрический сосуд для предотвращения коррозии был покрыт парафином, в серии специальных опытов было показано, что материал калориметрического сосуда при этом не взаимодействует с раствором кислоты.

Изменение температуры в опытах определяли полупроводниковым термометром сопротивления, включенным в мостовую измерительную схему. Термометрическая чувствительность калориметрической установки составила 1.0×10^{-4} K, калориметрическая чувствительность – 0.09 Дж. Температуре 298.15 K соответствует сопротивление 7400 Ом, изменению температуры на 1 K – изменение сопротивления термометра на 370 Ом. Тепловое значение калориметра определяли электрическим способом с систематической погрешностью не более 0.1%. Надежность работы установки проверяли путем измерения энтальпии растворения хлорида калия в воде. Полученное значение 17.47 ± 0.10 кДж/моль при моляльности раствора 0.05 совпадает с наиболее надежными литературными данными [1].

Результаты измерений энтальпии реакции La_2CoO_4(к) и энтальпий растворения $LaCl_3$(к), $CoCl_2$(к) в $2m$ растворе соляной кислоты представлены в табл. 1, 2, где приняты следующие обозначения: R_0 – сопротивление термометра при начальной температуре главного периода опыта, δ – поправка на теплообмен, ΔR – исправленное изменение температуры, g – навеска вещества, Q – количество теплоты в опыте за счет взаимодействия(растворения); ΔH – энтальпия реакции (растворения); σ – стандартное отклонение среднего результата; $t_{0.05}$ – критерий Стьюдента. Как видно из табл. 1, энтальпия взаимодействия La_2CoO_4(к) с соляной кислотой не зависит от массы образца;

Таблица 1. Результаты измерения энтальпии реакции La_2CoO_4 (к) с $2m$ соляной кислотой при 298.15 K

R_0, Ом	δ, Ом	$-\Delta R$, Ом	g, г	Q, Дж	$-\Delta H$, кДж/моль
7419.79	0.36	35.35	0.10469	105.0	402
7336.67	5.16	21.61	0.06366	64.3	405
7372.09	2.84	25.45	0.07532	75.6	402
7363.20	2.21	37.60	0.11089	111.7	404
7327.30	5.57	34.86	0.10222	103.6	406

Примечание. Среднее значение $\Delta H = -404$ кДж/моль, $\sigma = 1$ кДж/моль, $\sigma t_{0.05} = 3$ кДж/моль.

Таблица 2. Энтальпия растворения $CoCl_2$ и $LaCl_3$ в 2*m* соляной кислоте при 298.15 K

R_0, Ом	−δ, Ом	$-\Delta R$, Ом	*g*, г	*Q*, Дж	$-\Delta H$, кДж/моль
		$CoCl_2$			
7337.09	2.57	8.60	0.04824	25.6	68.8
7332.92	1.01	15.80	0.08877	47.0	68.6
7363.70	2.76	19.06	0.11139	56.6	66.0
7395.00	3.01	29.04	0.17514	86.3	64.0
		$LaCl_3$			
7406.88	1.63	9.20	0.05908	27.3	113
7337.82	−1.12	11.00	0.06384	32.7	117
7361.78	−1.21	10.63	0.07040	31.6	110
7391.46	3.32	16.88	0.10222	50.1	120
7353.80	−1.88	20.00	0.13008	59.4	112
7367.71	3.40	34.73	0.22093	103.2	115

Примечание. Для $LaCl_3$ среднее значение $\Delta H = -115$ кДж/моль, $\sigma = 1.5$ кДж/моль, $\sigma t_{0.05} = 4$ кДж/моль.

Таблица 3. Энтальпии (ΔH_i, кДж/моль) реакций (*i*) термохимического цикла

i	$-\Delta H_i$	*i*	$-\Delta H_i$
1	404 ± 3	5	285.83 ± 0.05
2	115 ± 4	6	310 ± 2
3	69.5 ± 1.0	7	1071.1 ± 0.8
4	164.0 ± 0.2		

дальнейшие вычисления выполнены для 2.5×10^{-4} M этого соединения, что соответствует навеске 0.10 г La_2CoO_4.

Для определения энтальпии образования La_2CoO_4(к) был использован следующий термохимический цикл:

$$La_2CoO_4(к) + 8HCl(р\text{-}р) = 2LaCl_3(р\text{-}р) + CoCl_2(р\text{-}р) + 4H_2O(р\text{-}р), \quad (1)$$

$$LaCl_3(к) + [р\text{-}р] = LaCl_3(р\text{-}р), \quad (2)$$

$$CoCl_2(к) + [р\text{-}р] = CoCl_2(р\text{-}р), \quad (3)$$

$$(1/2)H_2(г) + (1/2)Cl_2(г) + [H_2O] = HCl(р\text{-}р), \quad (4)$$

$$H_2(г) + (1/2)O_2(г) + [р\text{-}р] = H_2O(р\text{-}р), \quad (5)$$

$$Co(к) + Cl_2(г) = CoCl_2(к), \quad (6)$$

$$La(к) + 1.5Cl_2(г) = LaCl_3(к), \quad (7)$$

$$2La(к) + Co(к) + 2O_2(г) = La_2CoO_4(к), \quad (8)$$

$$\Delta H_8 = -\Delta H_1 + 2\Delta H_2 + \Delta H_3 - 8\Delta H_4 + 4\Delta H_5 + \Delta H_6 + 2\Delta H_7.$$

Из табл. 2 видно, что энтальпия растворения $LaCl_3$ в 2*m* соляной кислоте в исследованном интервале концентраций практически постоянна, поэтому в таблице приведено среднее значение. Что же касается энтальпии растворения $CoCl_2$(к) в 2*m* соляной кислоте, то в этом случае отмечается слабая концентрационная зависимость, по которой для навески 0.033 г (2.5×10^{-4} M) найдено значение энтальпии растворения −69.5 ± 1.0 кДж/моль.

Все остальные термохимические величины были взяты из справочника [1]. Во всех реакциях приведенного выше термохимического цикла (р-р) – состояние раствора соответствующего соединения в 2*m* соляной кислоте (при большом избытке кислоты). При проведении расчетов пренебрегали различием в энтальпиях образования HCl в исходном растворе и растворе после калориметрических измерений (оно не превышает 0.2 кДж/моль); энтальпию образования воды в растворе принимали равной стандартной энтальпии образования жидкой воды; энтальпию смешения растворов $CoCl_2$ и $LaCl_3$ в 2*m* соляной кислоте принимали равной нулю. В табл. 3 представлены энтальпии реакций приведенного выше термохимического цикла. В результате стандартная энтальпия образования La_2CoO_4(к) при 298.15 K была найдена равной −2179 ± 7 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1965–1982. Вып. 1–10.
2. *Хезвани Ф., Соловьев С.Н.* Термохимия растворов йодоводорода в смесях диметилформамид–вода, диметилсульфоксид–вода. М., 1990, 12 с. – Деп. в ВИНИТИ. 05.01.90, № 82–90.
3. *Утарбаев С.С., Супоницкий Ю.Л., Соловьев С.Н.* Энтальпии разбавления водных растворов некоторых галогенидов лантаноидов, иттрия, скандия, индия и меди при 298.15 K. Сообщение 1. М., 1998. 10 с. – Деп. в ВИНИТИ 12.02.98, № 446-В98.