ISSN 0044-4537

Том 82, Номер 6

Июнь 2008

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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

"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 82 № 6 2008 Июнь

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: 119049 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство "Наука"»

© Российская академия наук, 2008 г.
© Редколлегия "Журнала физической химии" (составитель), 2008 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 82, номер 6, 2008

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ "ХРОМАТОГРАФИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ"

Обращенно-фазовая жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием некоторых теллурорганических соединений
В. П. Гарькин, Т. А. Родина, Н. В. Соловова, А. К. Буряк 1007

Применение рекуррентных соотношений в хроматографии
И. Г. Зенкевич 1012

Термодинамические параметры сорбции и энантиоселективность хирального смектического жидкого кристалла 2-метилбутилового эфира 4-(4-децилоксибензилиденамино)-коричной кислоты
Л. А. Онучак, Р. Ф. Степанова, О. Б. Акопова, О. В. Глебова, О. М. Чернова 1019

"Распределение или адсорбция" как основная дилемма ОФ ВЭЖХ
В. И. Дейнека 1028

Влияние внутримолекулярной водородной связи на адсорбционные свойства ароматических спиртов и тиолов
В. В. Варфоломеева, А. В. Терентьев, А. К. Буряк 1033

Превращения несимметричного диметилгидразина в почвах
И. А. Родин, Д. Н. Москвин, А. Д. Смоленков, О. А. Шпигун 1039

Спин-решеточная релаксация в биополимерных сорбентах в присутствии воды
Т. В. Смотрина, А. К. Смирнов, Т. В. Попова, Н. В. Щеглова 1045

Применение двухколоночной ионной хроматографии для изучения равновесных процессов в растворах комплексных соединений
Н. В. Щеглова, Т. В. Попова 1049

Нанокомпозитный хитозан-кремнеземный сорбент для тонкослойной хроматографии алкалоидов
Б. Д. Кабулов, Д. Ш. Шакарова, О. А. Шпигун, С. С. Негматов 1054

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Особенности фазового равновесия бинарных смесей α-пинен–вода в до- и сверхкритическом состояниях
А. Ермакова, А. М. Чибиряев , И. В. Кожевников, П. Е. Микенин, В. И. Аникеев 1059

Использование квантово-химических расчетов для определения групповых вкладов в термодинамические свойства фосфорорганических соединений
О. В. Дорофеева, О. Н. Рыжова, Н. Ф. Моисеева 1064

Термодинамические соотношения для изобарной и изохорной теплоемкостей чистых веществ в критической точке
А. В. Троценко 1070

Термодинамические характеристики природных железисто-литиевых слюд
Л. П. Огородова, И. А. Киселева, Л. В. Мельчакова, Т. Н. Шурига 1074

Закон Гиббса–Коновалова в простых особых точках диаграмм двухфазных многокомпонентных систем
Л. А. Серафимов, О. Б. Разова, А. В. Фролкова, Т. В. Челюскина 1078

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Влияние температуры прокаливания на распределение частиц Co по размерам в катализаторе Co/Al_2O_3 синтеза Фишера–Тропша
П. А. Чернавский, Чу Вей, А. Ю. Ходаков, Г. В. Панкина, Н. В. Песков 1083

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Калориметрические и спектроскопические исследования растворов нитратов меди(II) и никеля(II) в смесях воды с карбамидом при 298.15 K
В. Н. Вандышев 1089

Ion–Solvent and Ion–Ion Interactions of Sodium Molybdate and Sodium Tungstate in Mixtures of Acetonitrile and Water at 298.15, 308.15 AND 318.15 K
B. K. Sarkar, B. Sinha and M. N. Roy 1093

Закономерности парофазной экстракции карбоновых кислот и фенолов из водных растворов
В. Н. Бехтерев 1100

Ассоциация катионов цианиновых красителей с анионами фенолового красного в водных растворах
С. А. Шаповалов, Я. С. Киселева 1105

Особенности сольватации ионов натрия, калия и брома в водно-метанольных смесях
Т. И. Чанкина, В. И. Парфенюк 1111

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Чашеобразные ароматические углеводородные предшественники фуллеренов как η^6–π-лиганды в комплексах переходных металлов: комплексы на основе производных суманена $C_{21}H_{12}$
Е. Г. Гальперн, И. В. Станкевич 1116

Частотная дисперсия динамических коэффициентов переноса и модулей упругости магнитных жидкостей
С. Одинаев, К. Комилов, А. Зарипов 1120

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Кнудсеновский режим диффузии метана в порах неорганических мембран: кинетика и глубина нанесения пироуглерода, его влияние на транспортные свойства
А. П. Солдатов, В. В. Березкин, И. В. Гонтарь, Г. Н. Евтюгина, О. П. Паренаго 1124

Влияние соотношения компонентов комплекса селен : поливинилпирролидон на формирование и морфологические характеристики наноструктур
С. В. Валуева, Л. Н. Боровикова, А. И. Киппер 1131

Оптические свойства нанодисперсного кремнезема в гидротермальных растворах
В. В. Потапов, А. А. Ревина, Е. К. Баранова 1137

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбция молекул тетраметилсилана на поверхности базисной грани графита
С. Н. Яшкин 1145

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Термодинамическая интерпретация обратимого процесса разделения компонентов идеального газового раствора в многоступенчатом каскаде
В. П. Чижков, В. Н. Бойцов 1151

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Пробой и формирование канала микроразряда в поверхностном барьерном разряде
В. И. Гибалов, И. С. Ткаченко, В. В. Лунин 1156

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Влияние изменения дипольного момента реагента на скорость фотоиндуцированного переноса электрона
С. С. Хохлова, В. А. Михайлова, А. И. Иванов 1161

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Динамика установления стационарных режимов в конденсирующейся аэродисперсной системе с источником и стоком
В. А. Загайнов, А. А. Лушников, А. К. Маслов, И. Е. Аграновский, М. С. Бахтырева, А. О. Луценко 1168

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Теплоемкость твердого селенида сурьмы
А. С. Пашинкин, А. С. Малкова, М. С. Михайлова 1173

Коэффициенты сжимаемости смеси вода – 2-пропанол в интервалах температур 278–323.15 K и давлений 1–1000 бар
Г. И. Егоров, Д. М. Макаров 1175

Фазовые и экстракционные равновесия в системе вода–хлорид аммония–синтамид-5
А. Е. Леснов, О. С. Кудряшова, С. А. Денисова, А. В. Чепкасова 1180

Растворимость фуллерена C_{70} в ряду одноосновных карбоновых кислот $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$ (n = 1–9) в интервале температур 20–80°C
К. Н. Семенов, Н. А. Чарыков, О. В. Арапов, В. А. Кескинов, А. К. Пяртман, М. С. Гутенев, О. В. Проскурина, М. Ю. Матузенко, В. В. Клепиков 1183

Зависимость критических температур (жидкость–пар) бинарных смесей 1,3,5-триметиладамантан – 1,3-диметиладамантан от состава
В. С. Саркисова, А. Г. Назмутдинов, Е. В. Алекина 1187

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Повышение точности измерения давления пара кварцевым мембранным манометром
А. Д. Русин 1190

ДИСКУССИИ

О характере температурной зависимости коэффициента поверхностного натяжения жидкой фазы
И. И. Марков, Е. И. Хрынина, Е. И. Камениченко, М. Н. Иванов 1196

Contents

Vol. 82, No. 6, 2008

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

PRESENTED AT THE CONFERENCE "CHROMATOGRAPHY IN CHEMICAL ANALYSIS AND PHYSICOCHEMICAL INVESTIGATIONS"

Reversed-Phase Liquid Chromatography–Mass Spectrometry of Some Organic Tellurium Compounds
V. P. Gar'kin, T. A. Rodina, N. V. Solovova, and A. K. Buryak 1007

The Use of Recurrent Equations in Chromatography
I. G. Zenkevich 1012

The Thermodynamic Parameters of Sorption and Enantioselectivity of the Chiral Smectic Liquid Crystal 2-Methylbutyl Ester of 4-(4-Decyloxybenzylideneamino)-cinnamic Acid
L. A. Onuchak, R. F. Stepanova, O. B. Akopova, O. V. Glebova, and O. M. Chernova 1019

Distribution or Adsorption: the Major Dilemma in Reversed-Phase HPLC
V. I. Deineka 1028

The Influence of Intramolecular Hydrogen Bonds on the Adsorption Properties of Aromatic Alcohols and Thiols
V. V. Varfolomeeva, A. V. Terent'ev, and A. K. Buryak 1033

Transformations of Asymmetric Dimethlhydrazine in Soils
I. A. Rodin, D. N. Moskvin, A. D. Smolenkov, and O. A. Shpigun 1039

Spin-Lattice Relaxation in Biopolymeric Sorbents in the Presence of Water
T. V. Smotrina, A. K. Smirnov, T. V. Popova, and N. V. Shcheglova 1045

Two-Column Ion Chromatography for Investigating Equilibrium Processes in Solutions of Complex Compounds
N. V. Shcheglova and T. V. Popova 1049

Chitosan–Silica Nanocomposite Sorbent for Thin-Layer Chromatography of Alkaloids
B. D. Kabulov, D. Sh. Shakarova, O. A. Shpigun, and S. S. Negmatov 1054

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Special Features of Phase Equilibria in α-Pinene–Water Binary Mixtures in the Sub- and Supercritical States
A. Ermakova, A. M. Chibiryaev, I. V. Kozhevnikov, P. E. Mikenin, and V. I. Anikeev 1059

The Quantum-Chemical Determination of Group Contributions to the Thermodynamic Properties of Organophosphorus Compounds
O. V. Dorofeeva, O. N. Ryzhova, and N. F. Moiseeva 1064

Thermodynamic Equations for the Isobaric and Isochoric Heat Capacities of Pure Substances at the Critical Point
A. V. Trotsenko 1070

The Thermodynamic Characteristics of Natural Iron–Lithium Micas
L. P. Ogorodova, I. A. Kiseleva, L. V. Mel'chakova, and T. N. Shuriga 1074

The Gibbs–Konovalov Law at Simple Singular Points of Two-Phase Multicomponent System Diagrams
L. A. Serafimov, O. B. Razova, A. K. Frolkova, and T. V. Chelyuskina 1078

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Influence of the Temperature of Calcining on Co Particle-Size Distribution in the Co/Al_2O_3 Catalyst for the Fischer–Tropsch Synthesis
P. A. Chernavskii, Chu Vei, A. Yu. Khodakov, G. V. Pankina, and N. V. Peskov 1083

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Calorimetric and Spectroscopic Studies of Solutions of Copper(II) and Nickel(II) Nitrates in Water–Carbamide Mixtures at 298.15 K
V. N. Vandyshev 1089

Ion–Solvent and Ion–Ion Interactions of Sodium Molybdate and Sodium Tungstate in Mixtures of Acetonitrile and Water at 298.15, 308.15 and 318.K
B. K. Sarkar, B. Sinha, and M. N. Roy 1093

Rules Governing Vapor-Phase Extraction of Carboxylic Acids and Phenols from Aqueous Solutions
V. N. Bekhterev 1100

The association of Cyanine Dye Cations with Phenol Red Anions in Aqueous Solutions
S. A. Shapovalov and Ya. S. Kiseleva 1105

The Special Features of the Solvation of the Sodium, Potassium, and Bromine Ions in Water–Methanol Mixtures
T. I. Chankina and V. I. Parfenyuk 1111

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Bowl-Shaped Aromatic Hydrocarbon Precursors of Fullerenes as η^6-Ligands in Transition Metal Complexes: Complexes Based on Sumanene $C_{21}H_{12}$ Derivatives
E. G. Gal'pern and I. V. Stankevich 1116

The Frequency Dispersion of Dynamic Transfer Coefficients and Elastic Moduli of Magnetic Liquids
S. Odinaev, K. Komilov, and A. Zaripov 1120

PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCLUSTERS AND NANOMATERIALS

The Diffusion of Methane in Inorganic Membrane Pores under Knudsen Conditions: the Kinetics and Depth of Pyrocarbon Deposition and Its Influence on Transport Properties
A. P. Soldatov, V. V. Berezkin, I. V. Gontar', G. N. Evtyugina, and O. P. Parenago 1124

The Influence of the Ratio between the Selenium : Polyvinylpyrrolidone Complex Components on the Formation and Morphological Characteristics of Nanostructures
S. V. Valueva, L. N. Borovikova, and A. I. Kipper 1131

The Optical Properties of Nanodisperse Silica in Hydrothermal Solutions
V. V. Potapov, A. A. Revina, and E. K. Baranova 1137

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Adsorption of Tetramethylsilane Molecules on the Basal Face of Graphite
S. N. Yashkin 1145

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

A Thermodynamic Interpretation of the Reversible Separation of Ideal Gas Solution Components in a Multistage Cascade
V. P. Chizhkov and V. N. Boitsov 1151

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Breakdowns and the Formation of Microdischarge Channels in Surface Barrier Discharges
V. I. Gibalov, I. S. Tkachenko, and V. V. Lunin 1156

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

The Influence of Changes in the Dipole Moment of Reagents on the Rate of Photoinduced Electron Transfer
S. S. Khokhlova, V. A. Mikhailova, and A. I. Ivanov 1161

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

The Dynamics of the Establishment of Stationary Regimes in a Condensing Aerodisperse System with Source and Sink
V. A. Zagainov, A. A. Lushnikov, A. K. Maslov, I. E. Agranovskii, M. S. Bakhtyreva, and A. O. Lutsenko 1168

SHORT COMMUNICATIONS

The Heat Capacity of Solid Antimony Selenide
A. S. Pashinkin, A. S. Malkova, and M. S. Mikhailova 1173

Compressibility Coefficients of Water–2-Propanol Mixtures over the Temperature and Pressure Ranges 278–323.15 K and 1–1000 bar
G. I. Egorov and D. M. Makarov 1175

Phase and Extraction Equilibria in the Water–Ammonium Chloride–Sintamid-5 System
A. E. Lesnov, O. S. Kudryashova, S. A. Denisova, and A. V. Chepkasova 1180

The Solubility of Fullerene C_{70} in Monocarboxylic Acids $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$ (n = 1–9) over the Temperature Range 20–80°C
K. N. Semenov, N. A. Charykov, O. V. Arapov, V. A. Keskinov, A. K. Pyartman, M. S. Gutenev, O. V. Proskurina, M. Yu. Matuzenko, and V. V. Klepikov 1183

The Composition Dependence of Critical Temperatures (Liquid–Vapor) of 1,3,5-Trimethyladamantane–1,3-Dimethyladamantane Binary Mixtures
V. S. Sarkisova, A. G. Nazmutdinov, and E. V. Alekina 1187

METHODS AND TECHNIQUES OF PHYSICOCHEMICAL STUDIES

Improvement of the Accuracy of Vapor Pressure Measurements by Quartz Membrane Manometers
A. D. Rusin 1190

DISCUSSIONS

The Character of the Temperature Dependence of the Surface Tension Coefficient of a Liquid Phase
I. I. Markov, E. I. Khrynina, E. I. Kamenichenko, and M. N. Ivanov 1196

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1007–1011

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ "ХРОМАТОГРАФИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ"

УДК 543.544.08

ОБРАЩЕННО-ФАЗОВАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ НЕКОТОРЫХ ТЕЛЛУРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2008 г. В. П. Гарькин*, Т. А. Родина, Н. В. Соловова*, А. К. Буряк****

**Самарский государственный университет*

***Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва*

E-mail: solovova@ssu.samara.ru

Изучено хроматографическое поведение некоторых теллурорганических соединений (ТОС) в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Получены значения характеристик удерживания исследованных соединений (фактора удерживания, относительного удерживания, разности дифференциальных мольных энергий Гиббса) для условий градиентного элюирования в обращенно-фазовой жидкостной хроматографии. Рассмотрены масс-спектры ТОС при химической ионизации при атмосферном давлении. Показана связь между структурой исследованных соединений и их хроматографическим удерживанием.

Внимание исследователей к теллурорганическим соединениям в настоящее время обусловлено поиском биологически активных веществ на основе теллура. Вместе с тем, токсичность продуктов трансформации в организме накладывает ограничения на широкое применение таких препаратов в медицине, в частности в противоопухолевой терапии [1].

Физико-химические свойства и химическое поведение теллурорганических соединений в настоящее время недостаточно изучены. В литературе имеется лишь несколько работ, посвященных высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) халькогенорганических соединений [2–6]. Вместе с тем, именно методы ВЭЖХ характеризуются высокой селективностью разделения различных органических соединений близкого строения и могут быть использованы при идентификации теллурорганических соединений.

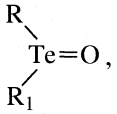
Проведение эксперимента по хроматографическому поведению теллурорганических соединений в условиях ВЭЖХ интересно и с точки зрения построения предсказательных моделей "структура–удерживание", "биологическая активность–удерживание" в рамках подходов QSPR ("Quantitative Structure-Properties Relationships") и QSAR ("Quantitative Structure-Activity Relationships") [7, 8].

Модель "биологическая активность – хроматографическое удерживание" является перспективным методом изучения молекулярных механизмов действия лекарственных препаратов [8–11]. Изучение соотношений "активность – удерживание" применяется на этапе предварительного скрининга физиологически активных веществ [11–14].

Цель работы – изучение характеристик удерживания некоторых теллурорганических соединений в условиях обращенно-фазовой (ОФ) ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрическими методами и установление влияния молекулярной структуры исследованных молекул на хроматографическое удерживание в условиях градиентного элюирования ОФ ВЭЖХ.

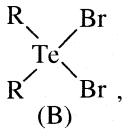
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые соединения получены по известным методикам [15] на кафедре органической химии Самарского государственного университета. Структура соединений представлена ниже:



(A)

где R = CH_3, R1 = 4-$H_3COC_6H_4$ (I); R = R1 = 4-$(H_3C)_2NC_6H_4$ (II), 4-$H_3COC_6H_4$ (III), 4-BrC_6H_4 (IV), C_6H_5 (V), 4-$H_3CC_6H_4$ (VI) и



(B)

где R = 4-BrC_6H_4 (VII).

Исследования проводили методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ОФ ВЭЖХ-МС) на жидкостном хроматографе 1100 LCMSD фирмы Agilent Technologies (США), укомплектованном УФ-спектрофотомет-

Таблица 1. Характеристики удерживания (20°C) и относительные интенсивности пиков протонированных молекулярных ионов исследуемых соединений

№	k	lg$k$	α	$\delta(\Delta G)_{i,\,st}$	I, % $(M+H)^+$
I	1.35	0.130	0.66	1011	72.8
II	2.74	0.438	1.35	–731	30.9
III	2.22	0.346	1.09	–209	71.4
IV	3.72	0.571	1.83	–1471	78.4
V	2.03	0.307	1.00	0	53.00
VI	2.54	0.405	1.25	–543	72.6
VII	3.47	0.540	1.71	–1306	77.9

рическим детектором (DAD) и масс-спектрометром (MCD) с химической ионизацией при атмосферном давлении (APCI). Применяли колонку Luna (C18) 5 мкм, 100 Å, 100 × 4.6 мм. Элюирование проводили в условиях линейного градиента ацетонитрил–вода в 0.1% трифторуксусной кислоте (ТФУ). Скорость подвижной фазы – 2.2 мл/мин. Образцы – 2 ± 0.2 мг растворяли в 300 мкл 70% ацетонитрила в воде. Объем вводимой пробы 5 мкл. Скорость сканирования масс-детектора 0.6 с/цикл по полному ионному току, при диапазоне масс 100–1500 а.е.м.

Удерживание веществ характеризовали величиной фактора удерживания (k) и относительным удерживанием (α). Расчет указанных характеристик осуществляли по формулам:

$$k_i = (t_{Ri} - t_M)/t_M, \quad (1)$$

$$\alpha = k_i/k_{st}, \quad (2)$$

где t_{Ri} – время удерживания исследуемого соединения (мин), t_M – время удерживания несорбирующегося вещества (нитрат натрия) (мин), k_i и k_{st} – факторы удерживания исследуемого вещества и стандарта. В качестве стандартного вещества использовали дифенилтеллуроксид.

Для оценки влияния изменения структуры теллурорганического соединения на его удерживание рассчитали значения дифференциальных мольных энергий Гиббса процесса сорбции $\delta(\Delta G)_{i,\,st}$ (кДж/моль) для пары рассматриваемых соединений в соответствии с уравнением:

$$\delta(\Delta G)_{i,\,st} = -RT\ln(k_i/k_{st}) = -RT\ln(\alpha). \quad (3)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом ВЭЖХ-МС получены хроматографические характеристики удерживания и масс-спектры теллуроксидов с различными заместителями в бензольном кольце. Наблюдается следующий порядок элюирования исследуемых теллурорганических соединений: метил(4-метоксифенил)теллуроксид (I) < дифенилтеллуроксид (V) < ди(4-метоксифенил)теллуроксид (III) < ди(4-метилфенил)теллуроксид (VI) < ди(4-диметиламинофенил)теллуроксид (II) < ди(4-бромфенил)теллурдибромид (VII) < ди(4-бромфенил)теллуроксид (IV). Характеристики удерживания приведены в табл. 1.

В качестве примера на рис. 1 приведена хроматограмма по УФ-спектрофотометрическому детектору (λ = 254 нм) для ди(4-бромфенил)теллуроксида. Все полученные хроматограммы содержат пик исследуемого вещества и примеси на уровне < 5%.

В полученных масс-спектрах у каждого теллурсодержащего иона наблюдается характерная для соединений теллура картина изотопного распределения. В настоящей работе масс-спектры упрощены, так как это обычно делается для полиизотопных соединений: используется только пик наиболее распространенного изотопа ^{130}Te. Для таких сокращенных спектров проведен расчет

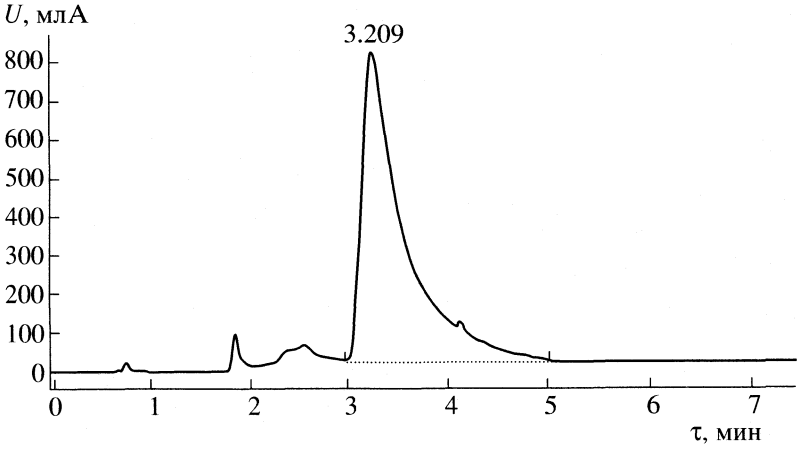


Рис. 1. Хроматограмма по УФ-спектрофотометрическому детектору (λ = 254 нм) ди(4-бромфенил)теллуроксида.

интенсивностей ионов в масс-спектрах в процентах от максимального, I % (табл. 1). Упрощенный масс-спектр ди(4-бромфенил)теллуроксида представлен на рис. 2.

В условиях ОФ ВЭЖХ величины характеристик и механизм хроматографического удерживания определяются совокупностью межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат–сорбент–элюент [16], которые, в свою очередь, связаны с характером распределения электронной плотности в молекулах. Исследуемые вещества представляют собой полифункциональные соединения с электронодефицитным атомом теллура, для них характерно наличие избыточной электронной плотности в ароматических кольцах и на атоме кислорода TeO-группы. Взаимодействие молекул сорбата с гидрофобной поверхностью неподвижной фазы главным образом определяется дисперсионными силами. Значительный вклад в это взаимодействие вносят замещенные ароматические ядра удерживаемого вещества. В качестве элюента в градиентном режиме использовали смесь (ацетонитрил – вода), при применении которой межмолекулярные взаимодействия в системе сорбат–элюент носят специфический донорно-акцепторный характер.

Характер и величина удерживания исследуемых теллурорганических соединений определяется распределением электронной плотности внутри молекулы и такими структурными характеристиками сорбируемых молекул, как объем и площадь молекулы.

Для оценки влияния строения молекул теллурорганических соединений на удерживание в условиях ОФ ВЭЖХ использовали комплекс программ "HyperChem Professional 7.0" (метод PM 3 с полной оптимизацией геометрии), что позволило рассчитать поляризуемость, объем и площадь молекулы. Для характеристики же липофильности сорбатов с помощью программы "Daylight 4.61" рассчитан логарифм коэффициента распределения в системе октанол – вода (табл. 2).

Наименьшее удерживание наблюдается для метил(4-метоксифенил)теллуроксида, обладающего в ряду рассматриваемых соединений наименьшим объемом и поляризуемостью. Замена алкильного заместителя на арильный увеличивает объем и поляризуемость молекул и как следствие повышает энергию адсорбции.

Вклады в энергию адсорбции метил-, метокси-, метиламино- и бром-заместителей в ряду диарилзамещенных теллуроксидов можно охарактеризовать с помощью разности мольных энергий Гиббса сорбции $\delta(\Delta G)_{i,\,st}$.

Согласно данным, представленным в табл. 1 для замещенных в положении 4-дифенилтеллуроксидов, вклад инкрементов составляет для: метоксигруппы – 104.5 Дж/моль, метильной

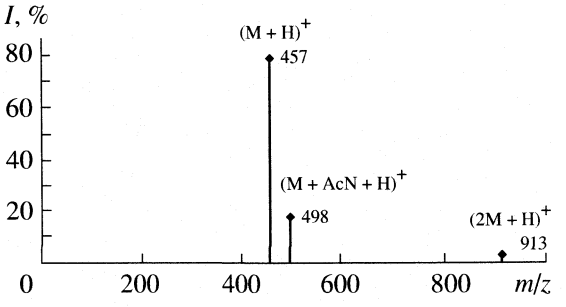


Рис. 2. Сокращенный масс-спектр ди(4-бромфенил)теллуроксида.

группы – 270.5 Дж/моль, диметиламиногруппы – 365.5 Дж/моль, атома брома – 735.5 Дж/моль, что позволяет сделать вывод о увеличении сорбционного потенциала в случае хроматографического удерживания замещенных теллуроксидов в ряду заместителей: 4-H_3CO– < 4-CH_3– < < 4-$(H_3C)_2N$– < 4-Br– . Для ди(4-бромфенил)теллурдибромида по сравнению с ди(4-бромфенил)теллуроксидом небольшое снижение энергии адсорбции объясняется стерическим фактором: существенно большим объемом $TeBr_2$-групп по сравнению с TeO-группами.

Наиболее существенным фактором, определяющим удерживание в ОФ ВЭЖХ в соответствии с сольвофобной теорией Ховата [17], является липофильноность (гидрофобность) сорбируемых молекул. Следует отметить, что для изученных теллурорганических соединений наблюдается хорошая симбатность в изменении фактора удерживания и расчетной липофильности. На рис. 3 приведен гра-

Таблица 2. Электронные и структурные параметры исследованных соединений

№	V, Å^3	α, Å^3	lg$P$	S_w(Ap), Å^2
I	55.47	18.42	1.67	378.72
II	90.79	33.82	3.52	571.41
III	79.42	28.72	3.02	482.26
IV	76.14	29.03	4.91	454.77
V	63.61	23.77	3.19	371.08
VI	74.97	27.44	4.18	454.93
VII	88.50	34.48	4.91	526.91

Обозначения: V (Å^3) – объем молекулы, α (Å^3) – поляризуемость, lg$P$ – логарифм коэффициента распределения в системе октанол – вода, S_w(Ap) (Å^2) – площадь молекулы.

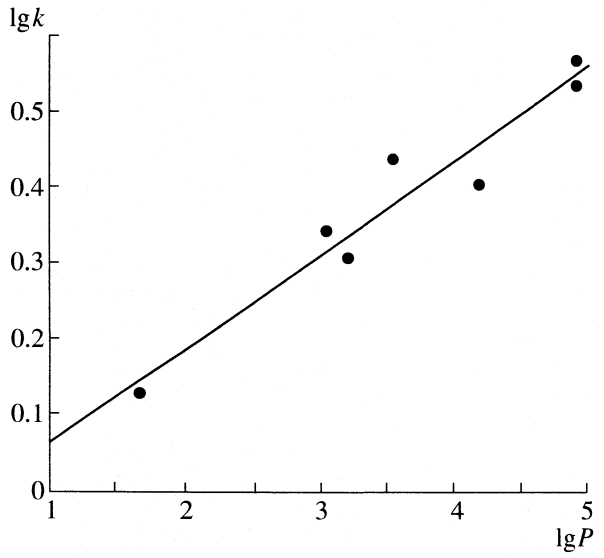


Рис. 3. Зависимость удерживания ($\lg k$) исследованных теллурорганических соединений от их фактора липофильности ($\lg P_{н\text{-октанол-вода}}$).

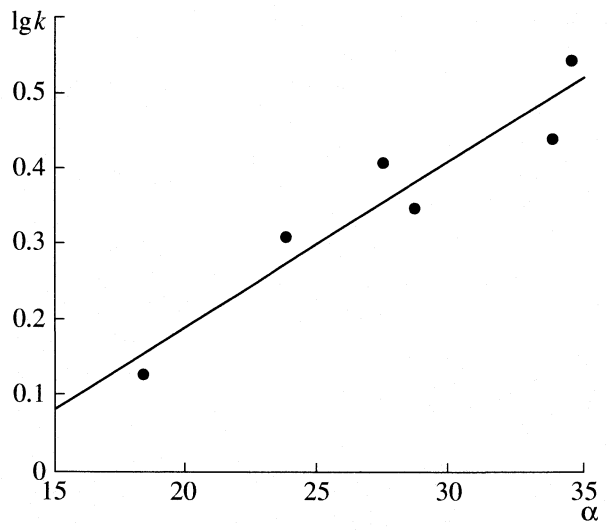


Рис. 4. Зависимость удерживания ($\lg k$) исследованных теллурорганических соединений от их поляризуемости (α).

фик функциональной зависимости $\lg k_i$ от $\lg P$, описываемой следующим уравнением:

$$\lg k_i = -0.062 + 0.125x\lg P. \quad (4)$$

Хорошие корреляции структура–удерживание получены также в случаях зависимости логарифмов факторов удерживания от поляризуемости (α) (рис. 4) и объема (V) сорбатов (табл. 3). Получение таких зависимостей закономерно, так как с увеличением поляризуемости возрастает способность молекулы вступать в дисперсионные взаимодействия с неподвижной фазой. Величина поляризуемости входит в уравнение, описывающее энергию дисперсионного взаимодействия [18]. Наличие хорошей корреляции ($r = 0.92$) в случае логарифма фактора удерживания от молекулярного объема и отсутствие корреляции удерживание–площадь молекулы вполне объяснимо реализацией механизма растворения в ОФ ВЭЖХ для представленного ряда исследуемых соединений (табл. 3).

Таблица 3. Параметры корреляционных уравнений вида $Y(\lg k) = a + bx$ (нумерация соединений: см. текст)

x	Корреляционный ряд соединений	$-a$	b	r
V	I–II–III–V–VI–VII	0.333	0.009	0.917
α	I–II–III–V–VI–VII	0.238	0.022	0.948
$\lg P$	I–II–III–IV–V–VI–VII	0.062	0.125	0.965

Варьирование природы, числа и взаимного положения полярных заместителей в исследуемых веществах изменяет не только величину, но и тип проявляемой биологической активности. Для предварительной оценки комплекса биологических свойств диарилтеллуроксидов и ди(4-бромфенил) теллурбромида с помощью программы PASS&CT в качестве вероятностных факторов биологической активности были рассчитаны величины P_a (табл. 4). О корректности использования программы PASS&CT в случае исследуемых соединений свидетельствует хорошее соответствие между рассчитанными вероятностями проявления антиоксидантной биологической активности теллуорганических соединений и имеющимися в литературе экспериментальными данными для ТОС [1]. Наиболее широкий спектр P_a проявляется у теллуроксидов, содержащих метоксигруппу. Замена метоксигруппы на диметиламиногруппу не только понижает величину P_a, но и резко уменьшает спектр проявления биологической активности. Введение брома в пара-положение бензольного кольца также понижает величину P_a, но одновременно приводит к проявлению новых видов физиологической активности: антинейротической и спермицидной. Для всех исследованных веществ характерна высокая вероятность антиоксидантной биологической активности.

Полученные в работе корреляции структура–свойство и удерживание–активность могут быть полезны для изучения механизма сорбции теллуроорганических соединений. Метод ВЭЖХ-МС

Таблица 4. Рассчитанные в работе вероятности проявления различных видов биологической активности (P_a) теллуроорганических соединений (I–VII)

P_a	I	II	III	IV	V	VI	VII
Antioxidant	0.970	0.943	0.970	0.962	0.995	0.985	0.876
Lipid peroxidase inhibitor	0.943	0.931	0.943	0.930	0.988	0.965	0.850
Antiarthritic	0.876	0.783	0.876	0.859	0.988	0.882	0.691
Radioprotector	0.822	0.830	0.822	0.796	0.910	0.837	0.721
Arrhythmogenic	0.836	0.340	0.836				0.439
Antineurotic	0.531	0.531		0.798			0.608
Antiseborrheic	0.508		0.508			0.695	
Fibrinolytic	0.545	0.613	0.545		0.314		
Spermicide	0.378		0.378	0.740		0.513	
Cardiotoxic	0.411	0.382	0.411	0.543			0.340
Antihypoxic	0.404	0.439	0.404	0.676	0.351		
Antiviral (herpes)	0.377	0.409	0.377				0.607

может быть рекомендован для надежной идентификации теллуроорганических соединений с различными заместителями в бензольном кольце.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nogueva C.W., Zeni G., Rocha J.B.T.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 6255.
2. *Lindermann T., Prange A., Dannecker W., Neidhart B.* // Fresenium J. Anal. Chem. 2000. V. 368. P. 214.
3. *Cass Q.B., Batigalhia F.* // J. Cromatography A. 2003. V. 987. P. 445.
4. *Chankvetadze B., Yamamoto C., Okamoto Y.* // J. Cromatography A. 2001. V. 922. P. 127.
5. *Berthod A., Xiao T.L., Liu Y.* // J. Cromatography A. 2002. V. 955. P. 55.
6. *Goessler W., Kuehnelt D., Schlagenhaufen C.* // Ibid. 1997. V. 789. P. 233.
7. *Kaliszan R.* Quantitative structure chromatographic retantion relationships. N.-Y.: John Wiley & Sons. Inc, 1987. 304 p.
8. *Антонов А.Н.* // Хим.-фарм. журн. 1981. Т. 15. № 10. С. 46.
9. *Kaliszan R.* // J. Chromatogr. Sci. 1984. V. 22. P. 362.
10. *Есин М.С., Вигдергауз М.С.* // Гигиена и санитария. 1986. № 5. С. 61.
11. *Курбатова С.В., Соловова Н.В., Финкельштейн Е.Е., Гарькин В.П.* // Вестн. СамГУ. Самара. 2001. № 2. С. 189.
12. *Буланова А.В., Егорова К.В., Полякова Ю.Л., Пурыгин П.П.* // Вестн. СамГУ. Самара. 2002. С. 124.
13. *Зефиров Н.С., Палюлин В.А., Радченко Е.В.* // Докл. АН. Сер. хим. 1997. Т. 352. № 5. С. 630.
14. *Kaliszan R.* // Crit. Rev. Anal. Chem. 1986. № 16. P. 323.
15. *Садеков И.Д., Максименко А.А., Минкин В.И.* Химия теллурорганических соединений. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1983. 328 с.
16. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
17. *Horvath C., Melander W., Molnar I.* // J. Cromatogr. 1976. V. 125. P. 129.
18. Физическая химия / Под ред. Краснова К.С. Т. 2. М.: Высш. школа, 1995. 252 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1012–1018

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ "ХРОМАТОГРАФИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ"

УДК 543.544:54.061:54.022

ПРИМЕНЕНИЕ РЕКУРРЕНТНЫХ СООТНОШЕНИЙ В ХРОМАТОГРАФИИ

© 2008 г. И. Г. Зенкевич

Санкт-Петербургский государственный университет, научно-исследовательский институт химии
E-mail: izenkevich@mail15.com

Показано, что линейные рекуррентные соотношения $A(x + k) = aA(x) + b$ применимы для аппроксимации не только практически любых свойств органических соединений (A) в гомологических рядах ($A = n_C$, $k = 1$ или 2), но и для описания зависимостей хроматографических параметров удерживания от числа атомов углерода в молекулах гомологов ($A = t_R$). Установлено что, эти же соотношения описывают температурные зависимости времен удерживания любых соединений в изотермических режимах разделения в газовой хроматографии ($x = T$, $k = \Delta T$ = const), а также зависимости времен удерживания от концентраций органического растворителя в составе элюента ($x = C$, $k = \Delta C$ = const) в изократических режимах разделения в высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Одной из самых интересных закономерностей вариаций различных физико-химических констант органических соединений в любых гомологических рядах представляется их идентичность. Подобные гомологические изменения свойств могут быть описаны недавно выявленными простейшими линейными рекуррентными соотношениями [1–4]:

$$A(n + 1) = aA(n) + b, \qquad (1)$$

где n – число атомов углерода в молекуле; коэффициенты a и b вычисляют методом наименьших квадратов; коэффициенты корреляции (r) обычно превышают 0.999. Наибольшие отклонения от линейной регрессии (1) закономерно наблюдаются только для свойств простейших представителей некоторых рядов.

В число констант, подчиняющихся уравнению (1), входят температура кипения, критическая температура, критическое давление, плотность, показатель преломления, динамическая вязкость, поверхностное натяжение, давление насыщенных паров при одинаковых температурах, диэлектрическая проницаемость, растворимость, коэффициенты распределения в гетерофазных системах растворителей и др. [2–4].

Наиболее известная область применения рекуррентных соотношений – дискретные функции целочисленных аргументов. При этом нельзя не заметить, что самым известным целочисленным аргументом в химии является число атомов в молекуле. Следовательно, рекуррентные соотношения могут быть использованы для описания свойств гомологов, различающихся по составу на группу CH_2, но удивительно, что до 2005 г. применение подобных уравнений оставалось неизвестным.

Однако кроме дискретных функций целочисленных аргументов с помощью рекуррентных соотношений можно аппроксимировать и непрерывные функции при условии, что их значения соответствуют последовательностям эквидистантных (равноотстоящих) значений аргументов [5]:

$$Y(x + \Delta x) = aY(x) + b, \quad \Delta x = \text{const}. \qquad (2)$$

К непрерывным аргументам относятся, например, такие важнейшие химические переменные, как температура ($x = T$), давление ($x = p$), концентрация ($x = C$) и др. В соответствии с рассматриваемой концепцией показано, что уравнение (2) с высокой точностью описывает температурные вариации растворимости в воде ($x = T$, $Y = S$) как газов, так и органических и неорганических соединений [5]:

$$S(T + \Delta T) = aS(T) + b, \quad \Delta T = \text{const}. \qquad (3)$$

Регрессионное уравнение второго порядка $T(x + 2\Delta x) = aT(x) + bT(x + \Delta x) + c$ использовано для аппроксимации концентрационной зависимости температур кипения бинарных растворов ($x = C$, $Y = T$) эквидистантного состава [6]. Несложно показать, что зависимость температур кипения различных соединений от давления, описываемая уравнением Антуана [$\lg T = a/p + b$ или $\lg T = a/(p + c) + b$] с высокой точностью подчиняется рекуррентному уравнению (2) при $x = p$, $Y = T$ (дополнительные комментарии применимости рекуррентных соотношений в данном случае приведены в обсуждении результатов):

$$T(p + \Delta p) = aT(p) + b, \quad \Delta p = \text{const}. \qquad (4)$$

Например, совокупность значений $T_{кип}(p)$ кумола (оценки с помощью программного обеспечения ACD : 76.1°C (60 мм рт. ст.), 83.2 (80), 88.8 (100), 93.6 (120), 97.8 (140), 101.5 (160), 104.9 (180)

и 180.0 (200) описывается уравнением (4) со следующими параметрами: $a = 0.865 \pm 0.010$, $b = 17.1 \pm \pm 0.9$, $S_0 = 0.2$, $r = 0.9997$, $\Delta p = 20$.

Рекуррентная аппроксимация функций эквидистантных аргументов (Y) не означает невозможность расчета величин $Y(x)$ для любых значений x, так как уравнение (2), как и любые рекуррентные уравнения, имеет алгебраическое (нерекуррентное) решение [2–5]:

$$Y(x) = ka^x + b(a^x - 1)/(a - 1). \quad (5)$$

Необходимое для вычислений значение коэффициента k можно получить из выражения (2) для первого члена рассматриваемой последовательности, т.е. $k = [A(1) - b]/a$. Общие математические свойства рекуррентных соотношений рассмотрены в работах [7–9]. К числу важнейших характеристик, как в газовой, так и в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), относят хроматографические параметры удерживания компонентов разделяемой смеси. Применение к ним рекуррентных соотношений следует считать столь же важной задачей, как и аппроксимацию физико-химических констант [2–5]. До настоящего времени эти задачи были кратко рассмотрены только в сообщениях на двух симпозиумах [1, 10].

В настоящей работе рассматривается применение рекуррентных соотношений в хроматографии для аппроксимации:

– зависимости времен удерживания от числа атомов углерода в молекулах гомологов, $t_R(n_C)$;

– температурной зависимости времен удерживания сорбатов в газовой хроматографии, $t_R(T)$;

– зависимости времен удерживания сорбатов от концентрации органического растворителя в составе элюента в обращенно-фазовой ВЭЖХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение газохроматографических параметров удерживания модельных органических соединений в различных изотермических режимах проводили на хроматографе Биохром-1 (Москва) с ионизационно-пламенным детектором и стеклянной WCOT колонкой 52 м × 0.25 мм с неподвижной фазой OV-101. Газ-носитель гелий, диапазон линейных скоростей 18–30 см/с. Дозируемые количества смесей веществ 0.2–0.4 мкл, деление потока при вводе проб 1 : 30. Для регистрации параметров хроматографических пиков использовали интегратор TR 2213. "Мертвое" время хроматографической системы оценивали по временам удерживания трех последовательных реперных *н*-алканов с минимальным числом атомов углерода (C_5, C_6 и C_7).

Определение параметров удерживания модельных соединений в различных режимах изократического элюирования в обращенно-фазовой ВЭЖХ проводили на хроматографе Shimadzu с диодно-матричным детектором и колонкой Luna C_{18} (150 × 4.6 мм, размер частиц сорбента 5 мкм) с предколонкой (20 × 4.6 мм), заполненной тем же сорбентом. Элюент – смеси ацетонитрила и водного раствора трифторуксусной кислоты (0.03 об. %), pH ~ 3.1, расход элюента 1.0 мл/мин, объем проб 20 мкл. "Мертвое" время хроматографической системы (1.6 мин) оценивали по сигналу бромида калия.

Вычисление параметров линейных регрессий проводили с использованием программного обеспечения ORIGIN 4.1. Для вычисления произвольных значений непрерывных функций по параметрам рекуррентных соотношений для равноотстоящих значений их аргументов по уравнению (5) использована простейшая программа QBasic.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аппроксимация зависимости параметров (времен) удерживания гомологов от числа атомов углерода в их молекулах, $t_R(n_C)$ на практике чаще всего встречается в виде задач оценки параметров удерживания сорбатов по данным для предыдущих гомологов [11]. Перед обсуждением применения рекуррентных соотношений необходимо заметить, что соотношение, определяющее вид зависимости $t_R(n_C)$, хорошо известно в теории хроматографии. Пропорциональность логарифмов исправленных параметров удерживания числу атомов углерода в молекулах гомологов является следствием аддитивности энергий Гиббса взаимодействия сорбат/неподвижная фаза или сорбат/сорбент [12–14] и, фактически, обоснованием известной системы индексов удерживания Ковача:

$$\lg(t_R - t_0) = an_C + b. \quad (6)$$

Коэффициенты a и b вычисляют методом наименьших квадратов, после чего это уравнение может быть использовано для оценки параметров удерживания соединений с иными значениями n_C.

Значения "мертвого" времени хроматографической системы (времени удерживания несорбируемого компонента) t_0 могут быть определены экспериментально либо оценены по временам удерживания трех последовательных гомологов с использованием формулы

$$t_0 \approx (t_{R1}t_{R3} - t_{R2}^2)/(2t_{R2} - t_{R1} - t_{R3}), \quad (7)$$

являющейся следствием соотношения (6).

Соотношения (6) и (7) настолько общеизвестны, что поиск иного способа решения рассматриваемой задачи представляется чуть ли не парадоксальным. Однако нельзя не отметить, что теоретически корректное соотношение (6) на практике относительно редко используют для получения реальных оценок времен удерживания, что долж-

Таблица 1. Параметры уравнения (6) и рекуррентного соотношения (8) для оценки газохроматографических времен удерживания *н*-алканов C_{11}–C_{13} по данным для *н*-алканов C_5–C_{10}

Параметр	Уравнение (6)	Уравнение (8)
t_0	6.11 (оценка (7))	Оценка не требуется
r	0.9999	0.9999
S_0	0.008	0.016
a	0.257 ± 0.002	1.848 ± 0.005
b	–1.950 ± 0.013	–5.20 ± 0.03

Таблица 2. Результаты расчета времен удерживания *н*-алканов C_{11}–C_{13} по данным для *н*-алканов C_5–C_{10} по уравнению (6) и рекуррентному соотношению (8)

$t_{R\,exp}$	t_R (6)	t_R (8)
13.86 (C_{11})	13.64 (–0.22)	13.85 (–0.01)
20.31 (C_{12})	19.72 (–0.78)	20.40 (+0.09)
32.59 (C_{13})	30.71 (–1.88)	32.49 (–0.10)

Обозначения: $t_{R\,exp}$ и t_R – экспериментальное и расчетное значения соответственно. В скобках приведена ошибка, мин.

но быть связано с какими-то причинами. Для их объяснения расчет по уравнению (6) целесообразно проиллюстрировать хотя бы на одном конкретном примере.

Пример. Известны времена удерживания н-алканов C_5–C_{10}, определенные на капиллярной WCOT колонке с OV-101 в изотермическом режиме (110°C): C_5 (6.33 мин), C_6 (6.50), C_7 (6.80), C_8 (7.37), C_9 (8.41) и C_{10} (10.31). Оценить по приведенным данным времена удерживания *н*-алканов C_{11}–C_{13} в том же режиме.

Для вычислений по формуле (6) необходимо предварительно вычислить t_0 по (7), что дает значение 6.11 мин. Параметры линейной регрессии (6) для времен удерживания *н*-алканов C_{11}–C_{13} приведены в табл. 1, 2. Для первого из характеризуемых гомологов (C_{11}) точность экстраполяции еще можно считать допустимой (абсолютная ошибка составляет –0.22 мин), но для более "удаленных" соединений (с бóльшим числом атомов углерода в молекулах) ошибки достигают –0.78 мин (C_{12}) и –1.88 мин (C_{13}), что уже неприемлемо. При этом коэффициент корреляции регресссии (6) составляет 0.9999, а значение генеральной дисперсии (S_0) – 0.008. Столь высокие характеристики точности показывают, что уравнение (6) хорошо интерполирует экспериментальные данные, но мало пригодно для *экстраполяции* параметров удерживания. По-видимому, основной причиной этого при использовании формулы (6) является необходимость выполнения нескольких арифметических операций (оценка t_0, пересчет абсолютных времен удерживания в исправленные, вычисление коэффициентов регрессии и обратный пересчет исправленных времен в абсолютные), каждая из которых вносит свой вклад в суммарную погрешность результатов.

Применимость рекуррентного соотношения вида

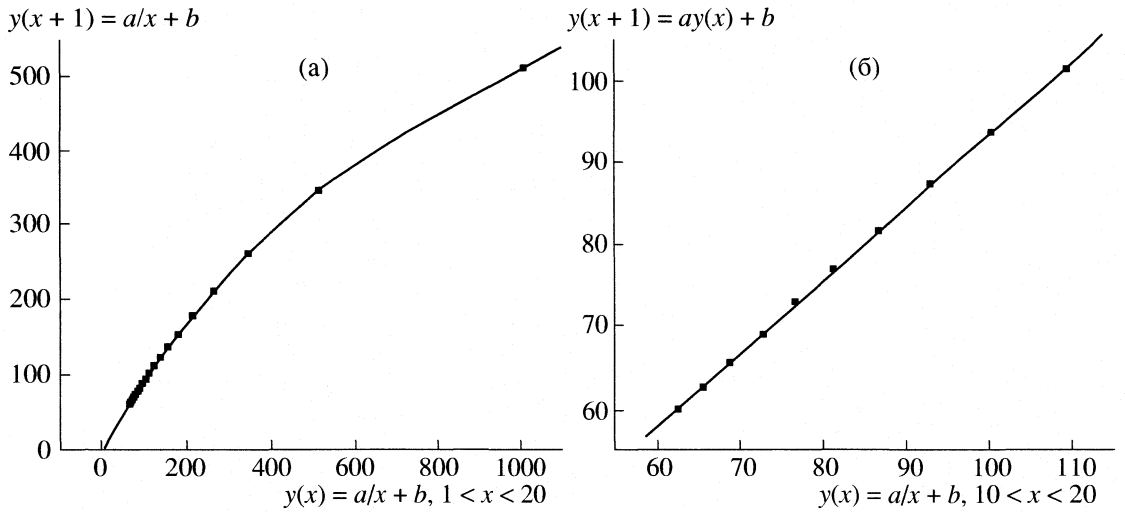
$$t_R(n+1) = at_R(n) + b \qquad (8)$$

для решения рассматриваемой задачи определяется одним из их важнейших математических свойств таких уравнений. Если такие соотношения применимы для аппроксимации совокупностей каких-либо величин A, то они справедливы для совокупностей их логарифмов ($\lg A$) и степенных функций, в том числе экспоненциальных ($\exp A$) [2–4]. В рассматриваемом случае это означает, что вместо логарифмов исправленных времен удерживания можно оперировать с непосредственно измеряемыми временами.

Параметры уравнения регрессии и результаты оценки времен удерживания *н*-алканов C_{11}–C_{13} *по тем же самым исходным данным* без какой-либо их дополнительной обработки (пересчета в исправленные времена удерживания и их логарифмирования) приведены для сравнения в табл. 1, 2. Коэффициент корреляции в этом случае также составляет 0.9999, но значение S_0 несколько хуже (0.016). Однако точность оценок экстраполированных времен удерживания при этом несравнимо выше, чем для предыдущего варианта, и составляет от –0.10 до +0.09 для всех *н*-алканов C_{11}–C_{13}.

Таким образом, существенное упрощение вычислений (отсутствие необходимости оценок t_0, пересчета абсолютных времен удерживания в исправленные и их логарифмирования) при использовании рекуррентных соотношений сочетается с существенным повышением точности результатов.

Аналогичная рекуррентная зависимость выполняется и для параметров удерживания гомологов в обращенно-фазовой ВЭЖХ (изократическое элюирование), поскольку и в этом случае она обусловлена аддитивностью энергий Гиббса взаимодействия сорбат/сорбент. Однако в ее детальных комментариях особой необходимости нет, так как на практике при наличии в образцах нескольких гомологов преимущественно используют режимы не изократического, а градиентного элюирования. Более сложная задача оценки времен удерживания гомологов в режимах линейного программирования температуры (газовая хроматография) и градиентного элюирования (обращенно-фазовая ВЭЖХ) связана с изменением вида расчетных уравнений и требует специального рассмотрения.



Графическая иллюстрация рекуррентной аппроксимации гиперболической зависимости $y = a/x + b$ ($a = 1000$, $b = 1$), иллюстрирующая: а) ее нелинейность во всем диапазоне значений аргумента $x \geq 1$ и б) возможность такой аппроксимации при исключении области $1 \leq x \leq 10$ ($a = 0.865 \pm 0.006$, $b = 6.0 \pm 0.5$, $r = 0.9998$, $S_0 = 0.3$).

Температурная зависимость времен удерживания аналитов в газовой хроматографии, $t_R(T)$ – такая задача, как и предыдущая, встречается в практике газохроматографического разделения [11] и, кроме того, имеет теоретическое значение. Как и для рассмотренной выше задачи, уравнение, определяющее вид зависимости $t_R(T)$, хорошо известно [12–14]; чаще всего используют двухпараметровые соотношения типа уравнения Антуана:

$$\lg(t_R - t_0) = a/T + b. \qquad (9)$$

Коэффициенты a и b вычисляют методом наименьших квадратов.

Это уравнение можно прокомментировать таким же образом, как и уравнение (6): теоретически корректное соотношение (9) относительно редко используют на практике, что также должно иметь свои объяснения.

Перед сравнением известного способа вычислений на конкретных примерах с возможностями применения альтернативного рекуррентного соотношения (10), следует обсудить не рассматривавшуюся ранее важную математическую особенность рекуррентных зависимостей

$$t_R(T + \Delta T) = at_R(T) + b, \quad \Delta T = \text{const}. \qquad (10)$$

Многообразные возможности применения таких соотношений для аппроксимации различных зависимостей обусловлены тем, что они обладают свойствами как арифметических, так и геометрических прогрессий одновременно [2–4]. Однако гиперболические зависимости вида $y = a/x + b$ в общем случае не могут быть описаны такими прогрессиями и, следовательно, теоретически не могут быть аппроксимированы рекуррентными соотношениями любых порядков во всех диапазонах вариаций значений аргументов. Эту особенность можно проиллюстрировать численным примером, выбрав, например, функцию $y = a/x + b$ при $a = 1000$, $b = 10$ для совокупности целых значений x от 1 до 20. График зависимости $y(x + 1) = a\,y(x) + b$, иллюстрирующий ее нелинейный характер, приведен на рисунке а. Однако если рассмотреть эту же совокупность данных в локальном диапазоне значений аргумента, достаточно "удаленном" от граничных, например $10 \leq x \leq 20$, то и ее можно аппроксимировать рекуррентной зависимостью первого порядка с достаточно высокой точностью, что иллюстрирует рисунок б. Параметры рекуррентного уравнения в данном случае равны: $a = 0.865 \pm 0.006$, $b = 6.0 \pm 0.5$, $r = 0.9998$, $S_0 = 0.3$. Именно эта особенность позволяет успешно применять рекуррентную аппроксимацию к зависимости температур кипения различных соединений от давления, $T(p)$ (см. выше). Конечно же, при этом следует иметь в виду, что в более широких диапазонах вариаций значений аргументов может проявляться нелинейность рекуррентной аппроксимации.

При решении задач оценки газохроматографических параметров удерживания сорбатов по данным при иных температурах рассматривают, как правило, небольшое число точек в ограниченных температурных интервалах. Следовательно, применение рекуррентных соотношений в таких случаях оказывается вполне оправданным.

Пример. Известны времена удерживания метилового эфира нонановой кислоты и 1-метилнафталина, определенные на капиллярной WCOT колонке с OV-101 в изотермических условиях при температурах 100, 110 и 120°C. Необходимо оце-

Таблица 3. Параметры уравнения (9) и рекуррентного соотношения (10) для температурной зависимости газохроматографических времен удерживания некоторых соединений и результаты их оценки при 130°C по данным для 100–120°C

t, °C	Времена удерживания, мин		
	Метилнонаноат	1-Метилнафталин	Оценка t_0
100	28.35	40.29	6.15
110	21.06	29.51	6.15
120	15.27	20.79	5.99
Параметры уравнения (9):			
a	2.78 ± 0.18	2.67 ± 0.18	
b	-6.1 ± 0.5	-5.6 ± 0.5	
r	0.998	0.997	
S_0	0.02	0.02	
Оценка t_R при 130°C:			
130	12.22 (10.59)*	16.50 (13.65)	$t_0 = 5.99$**
Коэффициенты рекуррентного соотношения (10) ($r \equiv 1$, $S_0 \equiv 0$):			
a	0.794	0.809	
b	–1.459	–3.081	
Оценка t_R при 130°C:			
130	10.67 (10.59)	13.74 (13.65)	не требуется

* Здесь и далее в скобках указаны экспериментальные значения t_R.

** Значение t_0 при 130°C условно принято равным значению t_0 при 120°C; в общем случае требуется независимое экспериментальное определение этого параметра.

нить времена удерживания этих соединений при температуре 130°C.

Для вычислений по формуле (9), так же как и по формуле (8), предварительно необходимо оценить значения t_0 (7), которые при разных температурах не обязательно равны друг другу. Параметры линейной регрессии (9) и результаты оценки времен удерживания при 130°C с использованием этого соотношения приведены в табл. 3. Сразу же необходимо отметить, что вычисление параметров линейной регрессии по трем точкам с последующим использованием полученного уравнения для экстраполяции представляется далеко не оптимальным способом расчетов, точность которых может оказаться весьма невысокой, что и наблюдается в данном случае. Значения коэффициентов корреляции регрессии (9) составляют 0.998 и 0.997 для метилнонаноата и 1-метилнафталина соответственно. Их, пусть незначительное, отличие от единицы указывает на недостаточно линейный характер зависимости (9). В результате это приводит к значительным ошибкам (завышению) оценок времен удерживания на +1.63 и +2.87 мин по сравнению с экспериментальными данными для двух рассматриваемых соединений. С целью повышения точности таких оценок необходимы увеличение числа измерений времен удерживания при разных температурах (что в итоге делает решение рассматриваемой задачи почти бессмысленным) и переход от двухпараметрового уравнения (9) к трехпараметровому уравнению Антуана. Кроме того, как и в предыдущем случае, сказывается накопление ошибок (в том числе ошибок округления) за счет нескольких последовательных арифметических операций с исходными данными. Таким образом, и этот вариант вычислений в хроматографии следует рассматривать как более приемлемый для интерполяции данных, нежели для их экстраполяции.

Рекуррентный способ решения рассматриваемой задачи основан на применении соотношения (10). При этом из трех точек, соответствующих значениям t_R при температурах 100, 110 и 120°C, можно образовать только две их пары. Для линейных регрессий, заданных всего двумя точками, по определению $r \equiv 1$, $S_0 \equiv 0$. Невозможность получения статистических оценок точности результатов теоретически не позволяет рекомендовать такой способ вычислений, если бы не уникальные возможности рекуррентных соотношений. Параметры уравнения (10) и результаты оценки времен удерживания характеризуемых соединений при 130°C по тем же самым исходным данным приведены в табл. 3. Точность оценок при этом составляет +0.08 и +0.19 мин, что значительно лучше, чем при расчетах по уравнению (9). По-видимому, такая точность недостижима иными способами.

Таким образом, и на этом примере может быть сделан вывод, что существенное упрощение вычислений (отсутствие необходимости оценок t_0, пересчета абсолютных времен удерживания в исправленные и их логарифмирования) при использовании рекуррентных соотношений сочетается с существенным повышением точности результатов.

Выбор оптимального регрессионного уравнения для аппроксимации зависимости времен удерживания сорбатов от концентрации органического растворителя в составе элюента в обращенно-фазовой ВЭЖХ $t_R(C)$ более сложен, чем для рассмотренных ранее зависимостей $t_R(n_C)$ и $t_R(T)$ в газовой хроматографии. Более того, единого универсального соотношения для описания этого варианта хроматографического разделения не существует, что является следствием более сложных механизмов взаимодействия сорбат/сорбент в обращенно-фазовой ВЭЖХ. В относительно небольших диапазонах вариаций концентраций органического модификатора подвижной фазы (по существующим оценкам – не бо-

лее 30%) для логарифмов факторов удерживания (k) справедливо известное соотношение [15–17]:

$$\lg k = \lg k_1 - SC, \qquad (11)$$

где $\lg k_1$ – условное значение логарифма фактора удерживания чистой воды, S – коэффициент, интерпретируемый как характеристика элюирующей способности растворителя.

Поскольку $k = t_R/t_0 - 1$, то соотношение (11) можно переписать в форме, аналогичной уравнениям (6) и (9), т.е.:

$$\lg(t_R - t_0) = aC + b. \qquad (12)$$

Коэффициенты a и b вычисляют методом наименьших квадратов.

При необходимости аппроксимации зависимостей $t_R(C)$ в более широких диапазонах концентраций органических растворителей в составе элюента предпочтительнее использовать полиномы второй степени [17, 18]:

$$\lg(t_R - t_0) = aC^2 + bC + c. \qquad (13)$$

Однако ограничения простейших двухпараметровых уравнений (11) и (12) проявляются еще и в том, что зависимости $t_R(C)$ разных соединений даже при одинаковых составах элюента неодинаковы. Эту особенность можно проиллюстрировать параметрами удерживания фенола (I) и 3',4',5,7-тетрагидроксифлаванонола (II, тривиальные названия дигидрокверцетин и таксифолин), приведенными в табл. 4.

Из сравнения двух наборов данных $t_R(C)$ легко заметить, что при $C < 20$ % времена удерживания таксифолина (II) превышают времена удерживания фенола (I), а при $C > 20$ % – наоборот. Подобные изменения последовательностей элюирования различных соединений (обычно относящихся к разным классам) в зависимости от вариаций состава элюента хорошо известны в обращенно-фазовой ВЭЖХ. Однако самым интересным представляется то, что математическая форма оптимальных уравнений (критерии оптимальности – максимальное значение коэффициента корреляции r и минимальное значение генеральной дисперсии S_0) для аппроксимации зависимостей $t_R(C)$ оказывается неодинаковой для разных сорбатов. Если для фенола применимы известное соотношение (11) или (12), то для таксифолина такая зависимость оказывается отчетливо нелинейной, а наилучшие результаты обеспечивает уравнение (14), параметры которого приведены в табл. 4:

$$\lg(t_R - t_0) = a\lg C + b. \qquad (14)$$

Таким образом, для двух соединений различной химической природы в одних и тех же условиях хроматографического разделения зависимости $t_R(C)$ оказываются принципиально различными.

Таблица 4. Параметры различных уравнений и рекуррентного соотношения (15) для аппроксимации зависимостей времен удерживания фенола (I) и дигидрокверцетина (II) от концентрации органического растворителя в составе элюента $t_R(C)$ в обращенно-фазовой ВЭЖХ

C, об. %	Времена удерживания, мин	
	I	II
10	23.8	68.6
15	16.3	25.3
20	11.5	11.5
25	8.6	6.7
30	6.7	4.5
Параметры аппроксимирующих функций (12) и (14):	$\lg(t_R - t_0) = aC + b$ $a = -0.032 \pm 0.001$ $b = 1.65 \pm 0.02$ $r = -0.998$, $S_0 = 0.02$	$\lg(t_R - t_0) = a\lg C + b$ $a = -2.84 \pm 0.05$ $b = 4.68 \pm 0.06$ $r = 0.9996$, $S_0 = 0.02$
Параметры полинома второй степени (13)	$r = 0.99992$, $S_0 = 0.003$	$r = 0.9991$, $S_0 = 0.02$
Параметры рекуррентного соотношения (15)	$a = 0.629 \pm 0.005$ $b = 1.31 \pm 0.09$ $r = 0.99992$, $S_0 = 0.06$	$a = 0.331 \pm 0.009$ $b = 2.7 \pm 0.3$ $r = 0.9991$, $S_0 = 0.02$

Если расширить число примеров за счет других веществ, то можно выявить сорбаты, для которых оптимальными окажутся и другие уравнения. Например, параметры удерживания уже упоминавшегося выше фенола могут быть аппроксимированы гиперболическим уравнением $t_R = a/C + b$ со следующими параметрами: $a = 0.39 \pm 0.01$, $b = 0.61 \pm 0.02$, $r = 0.998$, $S_0 = 0.2$, что обеспечивает лишь незначительно меньшую точность, чем уравнение (12). При этом наборы параметров удерживания для обоих сорбатов хорошо соответствуют квадратичной зависимости (13).

По аналогии с формулами (8) и (10) для описания зависимости $t_R(C)$ может быть использовано следующее рекуррентное соотношение:

$$t_R(C + \Delta C) = at_R(C) + b, \quad \Delta C = \text{const}. \qquad (15)$$

Простейшая проверка позволяет установить, что, вне зависимости от химической природы соединений, единое линейное рекуррентное уравнение (15) обеспечивает возможность аппроксимации концентрационной зависимости времен удерживания сорбатов в обращенно-фазовой ВЭЖХ с коэффициентами корреляции не менее 0.999. Для более наглядного сравнения можно отметить, что коэффициент корреляции линейной двухпараметровой рекуррентной зависимости (15) для фенола (0.99992) равен коэффициенту корреляции трехпараметровой квадратичной зависимости (13) (см. табл. 4).

Таблица 5. Оценка времен удерживания фенола (I) при различных концентрациях ацетонитрила в составе элюента ($10 \le C \le 15$ об. %) с использованием алгебраического решения линейного рекуррентного уравнения (5) и регрессионного уравнения (12)

C, об. %	t_R, эксп.	t_R (5)	t_R (12)
10	23.8	23.8 (0.0)	23.0 (–0.8)
11	–	22.0	21.5
12	–	20.4	20.1
13	–	18.9	18.7
14	–	17.5	17.5
15	16.3	16.3 (0.0)	16.4 (+0.1)

Примечание: В скобках указаны разности вычисленных и экспериментальных времен удерживания.

На примере одного из рассмотренных соединений (фенол) целесообразно прокомментировать возможности расчета значений t_R, соответствующих любым, а не обязательно эквидистантным значениям концентраций ($\Delta C = 5\%$) с использованием уравнения (5). Необходимые для этого значения коэффициентов a и b соответствуют коэффициентам рекуррентного уравнения (15), а $k = [C_1 - b]/a$ (при $C_1 = 10$ об. % величина $k = 35.8$). Подставляемое в уравнение (5) значение x для любой концентрации C равно:

$$x = x_1 + (C - C_1)/\Delta C. \qquad (16)$$

В результате, например, для времен удерживания фенола при концентрациях ацетонитрила с составе элюента от 10 до 15 об. % с шагом в 1% получаем набор значений, представленный в табл. 4. Из них только два (при $C = 10$ и 15 об. %) могут быть сопоставлены с экспериментальными данными, что подтверждает их полное совпадение в пределах указанного числа значащих цифр. Для сравнения в табл. 5 приведены аналогичные значения, вычисленные по уравнению (12), которые характеризуются ошибками –0.8 мин ($C = 10$ об. %) и +0.1 мин ($C = 15$ об. %), что связано с приближенным характером зависимости (12).

Таким образом, зависимости хроматографических параметров удерживания любых соединений от: температуры колонки в газовой хроматографии и концентрации органического растворителя в составе элюента в ОФ ВЭЖХ одинаковы и соответствуют единому линейному рекуррентному уравнению

$$t_R(Y + \Delta Y) = at_R(Y) + b, \qquad (17)$$

где $Y = T$ или C, $\Delta Y = \text{const}$.

Столь общее заключение о закономерностях хроматографического удерживания сформулировано впервые и основывается на уникальных математических свойствах рекуррентных соотношений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зенкевич И.Г.* // Тез. Всерос. симп. "Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях" М.: 2007. Сообщ. № 3.
2. *Зенкевич И.Г.* // Журн. орган. химии. 2006. Т. 42. Вып. 1. С. 9.
3. *Зенкевич И.Г.* // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. № 11. С. 1821.
4. *Зенкевич И.Г.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 10. С. 1841.
5. *Зенкевич И.Г.* // Там же. 2008. Т. 81. № 5.
6. *Мариничев А.Н.* // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. Вып. 2. С. 209.
7. *Cormen T.H., Leiserson C.E., Rivest R.L., Stein C.* // Introduction to Algorithms. 2nd Edn., N.Y.: MIT Press & McGraw-Hill, 1990. Ch. 4. Recurrences. P. 62.
8. *Романко В.К.* Разностные уравнения. М.: Бином, 2006. 112 с.
9. *Олейник В.Л.* // Соросовский образов. журн. 2001. Т. 7. № 3. С. 114.
10. *Zenkevich I.G.* // Abstr. XXIX Symp. "Chromatographic Methods of Investigating the Organic Compounds". Katowice-Szczyrk, Poland, 2005. P. 13.
11. *Вигдергауз М.С.* Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978. 248 с.
12. *Гольберт К.А., Вигдергауз М.С.* Курс газовой хроматографии. М.: Химия, 1974. 376 с.
13. *Вигдергауз М.С., Семенченко Л.В., Езрец В.А., Богословский Ю.Н.* Качественный газохроматографический анализ. М.: Наука, 1978. 244 с.
14. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э. Лейбница и Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. В 2 т.
15. *Схунмакерс П.* Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989. 399 с.
16. *Valko K.* Retention Prediction of Pharmaceutical Compounds. Ch. 2 in Retention and Selectivity in Liquid Chromatography. Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 47.
17. *Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В. и др.* Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: Изд. Водолей. Воронеж, 2004. 528 с.
18. *Shoenmakers P.J., Billiet H.A.H., de Galan L.* // J. Chromatogr. 1979. V. 185. P. 179.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1019–1027

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ "ХРОМАТОГРАФИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ"

УДК 543.544.45

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОРБЦИИ И ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ХИРАЛЬНОГО СМЕКТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА 2-МЕТИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА 4-(4-ДЕЦИЛОКСИБЕНЗИЛИДЕНАМИНО)-КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

© 2008 г. Л. А. Онучак*, Р. Ф. Степанова*, О. Б. Акопова, О. В. Глебова*, О. М. Чернова***

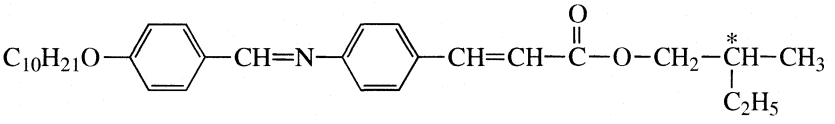
**Самарский государственный университет*

***Ивановский государственный университет*

E-mail: onuchak@ssu.samara.ru

Изучена термодинамика сорбции из газовой фазы *н*-алканов, аренов, альдегидов, моноатомных спиртов, оптических изомеров камфена и бутандиола-2,3 хиральным смектическим жидким кристаллом (ЖК) – 2-метилбутиловым эфиром 4-(4-децилоксибензилиденамино)-коричной кислоты в интервале температур, включающем мезофазы (S_C^*, S_A^*) и изотропную фазу. Определены стандартные и избыточные термодинамические функции сорбции для 26 сорбатов исследованных классов соединений. Установлено, что S_C^*- и S_A^*-мезофазы ЖК обладают селективностью к разделению *пара*- и *мета*-ксилолов ($\alpha_{n/м}$ = 1.06–1.07, 90–108°C) и выраженной энантиоселективностью ($\alpha_{R/S}$ = = 1.05–1.09, 87–108°C). Показана важная роль спирально закрученной структуры смектического ЖК в механизме хирального распознавания оптических изомеров полярных и малополярных соединений в условиях газожидкостной хроматографии.

В работе [1] представлены результаты экспериментального исследования термодинамических характеристик систем немезоген – жидкий кристалл (ЖК) на примере хирального нематического терефталиден-*бис*-2-метилбутилового эфира *пара*-аминобензойной кислоты и показана важная роль вклада специфических взаимодействий в механизме сорбции и хирального распознавания оптических изомеров полярных соединений в условиях газожидкостной хроматографии. Данная работа является продолжением исследований в этой области и посвящена экспериментальному изучению термодинамических характеристик сорбции из газовой фазы органических соединений различных классов, в том числе оптических изомеров камфена и бутандиола-2,3, хиральным смектическим ЖК – 2-метилбутиловым эфиром 4-(4-децилоксибензилиденамино)-коричной кислоты (DOBAMBC):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данный хиральный ЖК при плавлении и последующем нагревании образует два типа смектических мезофаз. Фазовые переходы происходят при соответствующих температурах (°C): $C^{77}S_C^{*}{}^{95}S_A^{*}{}^{117}I$.

В качестве сорбатов использовали 26 летучих органических соединений различных классов. Их физико-химические свойства – поляризуемость (α), дипольный момент молекул (μ), температура кипения (t_b) [2], а также коэффициенты *A*, *B*, *C* и *D* [3] для расчета давления насыщенного пара при температуре исследования представлены в табл. 1.

Газохроматографический (ГХ) эксперимент проводили на хроматографе "Цвет-100" с использованием стальной колонки (1 м × 3 мм), наполненной сорбентом – 15% DOBAMBC на хроматоне NAW. Газ-носитель – азот. Эксперименты проводили в изотермическом режиме в интервале температур от 72 до 140°C, включающем кристаллическую (C), две хиральные смектические

Таблица 1. Физико-химические свойства исследованных немезогенных органических соединений

№	Сорбат	α, Å^3	μ, D	t_b, °C	$-A$	$-B$	C	$D \times 10^{-6}$
1	*н*-Гептан	13.62	0	98.4	14.12388	8030.070	108.14610	12.04855
2	*н*-Нонан	17.29	0	151	8.327399	7739.415	72.54661	3.894831
3	*н*-Октан	15.45	0	125.8	7.37874	6981.936	65.77825	3.380923
4	*н*-Декан	19.12	0	174	7.768817	8163.335	69.76469	2.620333
5	*н*-Ундекан	20.96	0	195.8	17.37222	11585.210	134.08730	9.453252
6	Бензол	10.43	0	80.1	8.433613	6281.040	71.10718	6.198413
7	Толуол	12.27	0.4	110.8	8.799548	6918.798	74.13580	5.754912
8	Этилбензол	14.1	0.4	136.2	9.553983	7638.082	79.79371	5.653180
9	*м*-Ксилол	14.1	0.3	139.1	9.106679	7556.611	76.86698	5.403634
10	*п*-Ксилол	14.1	0.1	138.4	9.527348	7637.951	79.55720	5.748969
11	*о*-Ксилол	14.1	0.5	144.4	10.06059	7946.229	83.32184	5.939742
12	Бутаналь	8.2	2.6	75.7	13.99761	7594.439	106.74360	13.22122
13	Бутен-2-аль	8.01	3.44	102.4	12.00557	7857.160	95.47128	8.724613
14	Гексаналь	11.87	2.75	131	10.6744	7962.359	87.30592	7.049212
15	Бензальдегид	12.36	1.7	179	7.466241	8179.517	67.87778	2.428505
16	Этанол	5.08	1.7	78.5	5.089412	6606.453	53.17030	0.5954048
17	Пропанол-1	6.92	1.7	97.2	7.702226	8002.693	71.71697	0.3950448
18	Бутанол-1	8.75	1.8	117.7	9.882614	9127.496	86.72214	1.428480
19	Пентанол-1	10.59	1.7	138	19.38194	12196.400	149.34630	9.395708
20	Пропанол-2	6.92	1.7	82.3	7.694051	7690.896	71.34113	0.7656355
21	2-Метилпропанол-1	8.75	1.7	108.4	29.61931	14106.200	214.56580	21.26631
22	3-Метилбутанол-1	10.59	1.8	130.5	13.63252	10666.420	112.29690	3.265113
23	(2R,3R)-(–)-Бутандиол-2,3	9.39	2.13	179.7	17.82816	12286.400	137.89100	13.85791
24	(2S,3S)-(+)-Бутандиол-2,3							
25	Камфен (–)	17.38	0.259	160	–4.73866	–1893.487	33.855	–
26	Камфен (+)							

Примечание. Величины α и μ рассчитаны с использованием программы HyperChem полуэмпирическим методом AM1, давления насыщенного пара рассчитывали по уравнению $\ln p_i^\circ$ (кПа) $= A \ln T + B/T + C + DT^2$ с константами A, B, C и D [3]; для камфенов $\lg p_i^\circ = A - B/(T + C)$ с константами A, B, C [4].

(S_C^*, S_A^*) и изотропную (I) фазы DOBAMBC. Все эксперименты проводились в режиме медленного подъема температуры до требуемой с последующим термостатированием колонки в течение 15–20 мин. Точность поддержания температуры в термостате ±1°C. Использовали малые (≤0.1 мкл) пробы жидких сорбатов.

Удельный объем удерживания сорбатов V_g^T (см^3/г) определяли с использованием экспрессного метода "холодной" градуировки колонки для расчета средней объемной скорости газового потока [5]. Точность определения V_g^T этим методом регулярно проверяли с помощью традиционного

метода с использованием пленочного измерителя скорости газового потока на выходе из колонки. Погрешность определения V_g^T сорбатов составила 1–2%.

Константу Генри десорбции (атм)

$$K_H = \lim_{p_i \to 0} (p_i / x_{i,L}), \quad (1)$$

где p_i, $x_{i,L}$ – парциальное давление i-го сорбата и его мольная доля в жидкой фазе, рассчитывали из ГХ-данных по уравнению:

$$K_H = RT/(V_g^T M), \quad (2)$$

где T – температура колонки, M – молярная масса DOBAMBC (477.75 г/моль), R = 82.057 см^3 атм/(моль K).

Перераспределение летучего сорбата в системе "идеальная газовая фаза – ЖК" характеризовали безразмерной константой сорбции p_{st}/K_H (p_{st} = 1 атм) и стандартными термодинамическими функциями – энергией Гиббса $\Delta_{sp}\bar{G}_i^\circ$, энтальпией $\Delta_{sp}\bar{H}_i^\circ$ и энтропией $\Delta_{sp}\bar{S}_i^\circ$ сорбции (сольватации), рассчитанными на основании линейных экспериментальных зависимостей:

$$\ln\left(\frac{p_{st}}{K_H}\right) = -\frac{\Delta_{sp}\bar{H}_i^\circ}{RT} + \frac{\Delta_{sp}\bar{S}_i^\circ}{R}, \quad (3)$$

полученных в мезофазах и изотропной фазе сорбента.

Термодинамическое обоснование уравнения (3) дано в работе [6]. Величины $\Delta_{sp}\bar{G}_i^\circ$, $\Delta_{sp}\bar{H}_i^\circ$ и $\Delta_{sp}\bar{S}_i^\circ$ характеризуют изменения соответствующих функций при изобарно-изотермическом переходе 1 моля чистого газообразного сорбата, находящегося в состоянии идеального газа при стандартном давлении p_{st} = 1 атм, в состояние предельно разбавленного раствора в жидкой неподвижной фазе. Энтальпии (теплоты) конденсации $\Delta_c H_i$ рассчитывали на основании температурных зависимостей давлений насыщенных паров исследованных сорбатов.

Рациональный (раулевский) коэффициент активности сорбата в предельно разбавленном растворе (симметричная система отсчета: $\gamma_i \longrightarrow 1$ при $x_i \longrightarrow 1$) получали по уравнению:

$$\gamma_i^\infty = K_H / p_i^\circ. \quad (4)$$

Избыточные энтальпии и энтропии сорбата в растворе рассчитывали на основании линейных зависимостей

$$\ln\gamma_i^\infty = \frac{\bar{H}_{i,L}^{E,\infty}}{RT} - \frac{\bar{S}_{i,L}^{E,\infty}}{R}, \quad (5)$$

полученных в S_C^*-, S_A^*- и I-фазах.

Фактор разделения соединений 1 и 2 в условиях ГХ эксперимента рассчитывали по уравнению:

$$\alpha_{1/2} = V_{g(1)}^T / V_{g(2)}^T. \quad (6)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованный в качестве сорбента DOBAMBC образует две смектические мезофазы (S_C^* и S_A^*) с наклонной и перпендикулярной ориентацией длинных осей молекул относительно плоскости слоев соответственно. Расположенный на конце молекулы DOBAMBC 2-этилпропильный радикал содержит асимметричный атом углерода, что вызывает закрученность структуры смектических мезофаз. В фазе S_C^* каждый последующий слой повернут на некоторый угол относительно предыдущего таким образом, что образуется закрученная структура с определенным шагом спирали [7]. В смектике S_A^* закручивание происходит в плоскости слоев [8]. Повышение температуры колонки приводит к структурным изменениям сорбента – понижению ориентационного и трансляционного порядка, изменению шага спирали и, возможно, ориентации длинных осей молекул относительно межфазных поверхностей ЖК – твердый носитель и ЖК – газовая фаза [9]. Очевидно, что в точках фазовых переходов эти изменения могут происходить скачкообразно. Ранее было установлено, что внедрение молекул сорбатов в сложную структуру смектических ЖК происходит с большими затруднениями [10]. Анализ полученных нами зависимостей V_g^T от температуры показал, что действительно для большинства исследованных сорбатов (за исключением аренов) плавление DOBAMBC и переход сорбента в мезофазу S_C^* не приводят к резкому росту V_g^T вследствие изменения механизма сорбции от газо-адсорбционного к распределительному.

В мезофазе S_C^* наблюдается рост V_g^T сорбатов до температур ~87–90°C и последующее уменьшение удерживания, как это видно из рис. 1 и 2 для энантиомеров бутандиола-2,3 и камфена (2,2-диметил-3-метиленбицикло[2,2,1]гептана). Фазовый переход $S_C^* \longleftrightarrow S_A^*$ на кривых $V_g^T(T)$ выра-

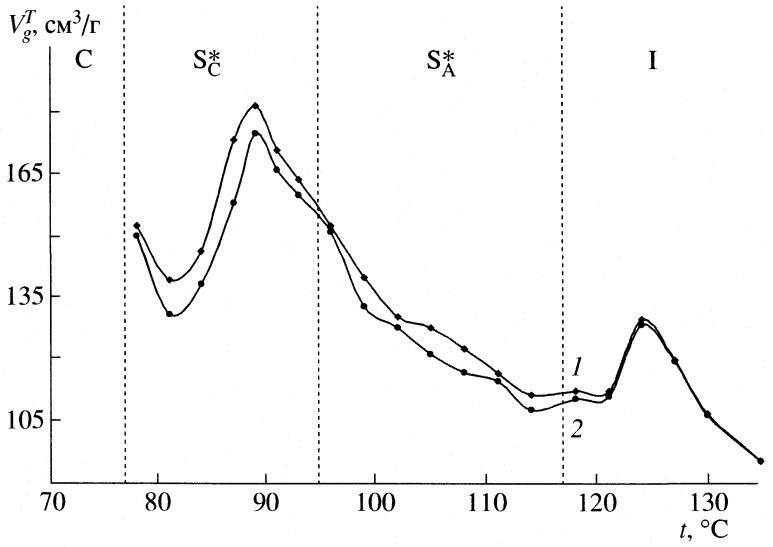


Рис. 1. Зависимости удельного объема удерживания V_g^T изомерных бутандиолов на колонке с DOBAMBC от температуры: *1* – (2S, 3S)-(–)-бутандиол-2,3; *2* – (2R, 3R)-(+)-бутандиол-2,3.

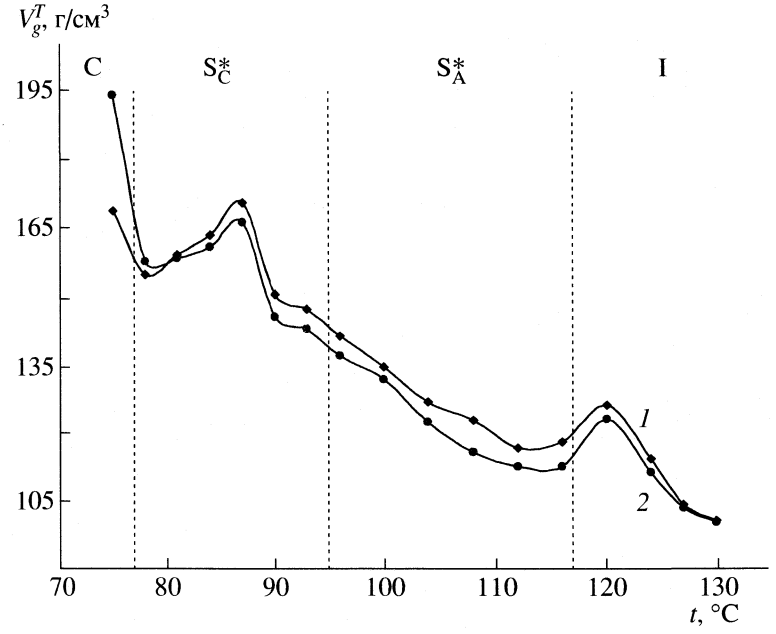


Рис. 2. Зависимости удельного объема удерживания V_g^T изомерных камфенов на колонке с DOBAMBC от температуры: *1* – камфен (–), *2* – камфен (+).

жен слабо, а переход из смектической S_A^* -фазы в изотропную I-фазу характеризуется максимумом V_g^T при температурах, на 3–7° превышающих температуру перехода $S_A^* \longleftrightarrow$ I.

Из рис. 1 и 2 следует, что хиральный смектик DOBAMBC в условиях газо-мезофазной хроматографии является энантиоселективным сорбентом. В изотропной фазе это свойство отсутствует. Так как давления паров энантиомеров равны, то фактор их разделения в ГЖХ зависит от отношения их коэффициентов активности ($\alpha_{1,2} = \gamma_2^\infty / \gamma_1^\infty$). Соответствующие величины для энантиомеров бутандиола-2,3 и камфена представлены в табл. 2. Максимальные значения энантиоселективности

Таблица 2. Коэффициенты активности энантиомеров бутандиола-2,3 и камфена в мезофазах и изотропной фазе DOBAMBC и их факторы разделения $\alpha_{-/+}$

t, °C	γ_i^∞ (2S,3S)-(+)	γ_i^∞ (2R,3R)-(–)	$\alpha_{R/S}$	t, °C	$\gamma_{i(+)}^\infty$	$\gamma_{i(-)}^\infty$	$\alpha_{-/+}$
Бутандиолы-2,3				Камфены			
78	36.2	35.6	1.017	81	5.73	5.69	0.982
81	35.2	33.1	1.065	84	5.00	4.94	1.006
84	28.4	26.8	1.059	87	4.31	4.25	1.013
87	19.3	19.3	1.096	90	4.39	4.20	1.014
89	17.3	16.6	1.038	93	3.99	3.97	1.045
93	15.4	15.1	1.024	96	3.73	3.62	1.030
96	14.1	13.9	1.011	100	3.37	3.29	1.024
99	13.8	13.1	1.053	104	3.61	3.45	1.046
105	11.4	10.8	1.053	108	2.92	2.75	1.062
108	10.3	9.83	1.049	112	2.63	2.53	1.039
111	9.17	9.03	1.017	116	2.31	2.20	1.047
114	8.55	8.26	1.035	120	1.86	1.81	1.028
118	7.02	6.90	1.017	124	1.82	1.78	1.022
130	4.44	4.42	1.000	130	1.69	1.68	1.005

составили $\alpha_{R/S} = 1.096$ (∓ бутандиолы-2,3, 87°C; мезофаза S_C^*) и $\alpha_{-/+} = 1.062$ (∓ камфены, 108°C; мезофаза S_A^*). Из данных, представленных в табл. 2, следует, что разделение оптических изомеров как полярных, так и малополярных соединений в мезофазах DOBAMBC происходит в условиях сильно выраженных положительных отклонений от закона Рауля ($\gamma_i^\infty > 1$), причем $\gamma_{i(-)}^\infty < \gamma_{i(+)}^\infty$.

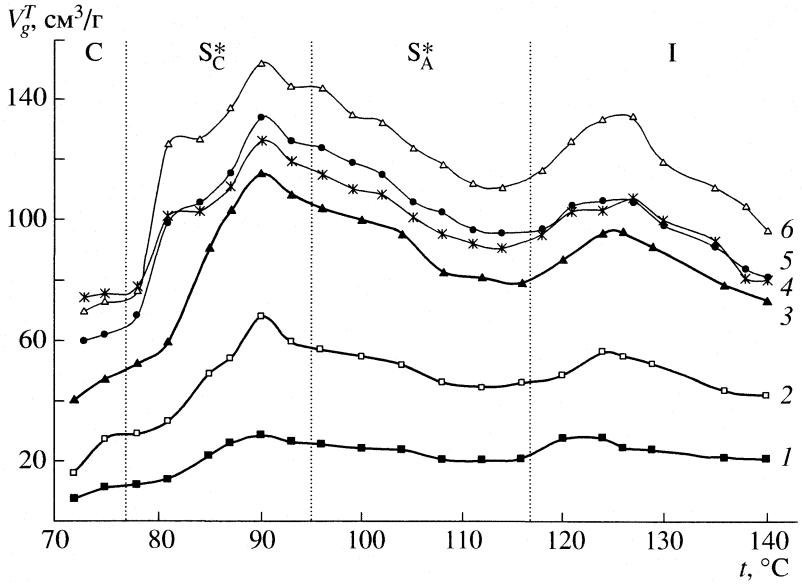


Рис. 3. Зависимости V_g^T сорбатов от температуры колонки с DOBAMBC для аренов: *1* – бензол, *2* – толуол, *3* – этилбензол, *4* – *м*-ксилол, *5* – *п*-ксилол, *6* – *о*-ксилол.

Таблица 3. Коэффициенты активности изомеров ксилола в мезофазах и изотропной фазе DOBAMBC и факторы разделения $\alpha_{п/м}$

t, °C	γ_i^∞			$\alpha_{п/м}$
	м-Ксилол	*п*-Ксилол	*о*-Ксилол	
81	3.96	3.80	3.88	1.042
87	2.92	2.80	2.72	1.043
90	2.45	2.32	2.12	1.056
96	2.27	1.98	1.89	1.147
102	1.85	1.77	1.83	1.045
105	1.84	1.75	1.73	1.051
108	1.81	1.69	1.66	1.071
118	1.32	1.26	1.18	1.048
124	1.03	0.99	0.94	1.040
135	0.86	0.87	0.84	0.988

Зависимости $V_g^T(T)$ бензола, толуола, этилбензола и трех изомеров ксилола (рис. 3) отличаются от представленных на рис. 1 и 2. Плавление ЖК приводит к существенному росту V_g^T аренов. По-видимому, это связано с более плоским строением молекул и возможностью их встраивания в структуру наклонного смектика S_C^*. Повышенное удерживание *пара*-ксилола по сравнению с *мета*-ксилолом подтверждает преимущественное влияние формы молекул сорбатов на их способность к растворению в мезофазах DOBAMBC. Исследованный нами ЖК обладает умеренно выраженными *пара–мета-* и *орто–пара*-селективностями. Величины коэффициентов активности γ_i^∞ изомеров ксилола и факторы их разделения на колонке с DOBAMBC представлены в табл. 3.

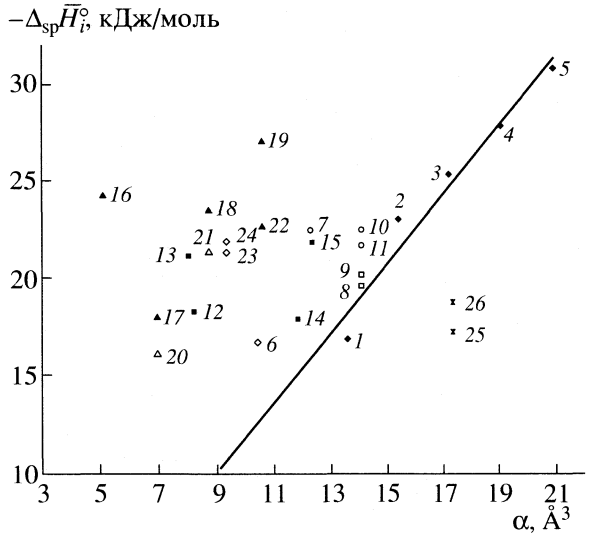


Рис. 4. Зависимость стандартной молярной энтальпии сорбции $\Delta_{sp}\bar{H}_i^\circ$ *н*-алканов DOBAMBC (S_A^*) от поляризуемости молекул (точки *1–5*), нумерация точек для других немезоморфных соединений соответствует табл. 1.

Стандартные термодинамические характеристики сорбции – энергия Гиббса $\Delta_{sp}\bar{G}_i^\circ$, энтальпия $\Delta_{sp}\bar{H}_i^\circ$ и энтропия $\Delta_{sp}\bar{S}_i^\circ$ ахиральных сорбатов (табл. 4) рассчитаны исходя из температурных зависимостей V_g^T сорбатов и представления их в координатах линейного уравнения (3). Подобные расчеты проведены нами преимущественно в S_A^* и I-фазах DOBAMBC, так как в S_C^*-мезофазе наблюдается сложная зависимость V_g^T от температуры, обусловленная сильно выраженными структурными изменениями DOBAMBC. В табл. 4 приведены также рассчитанные значения теплот конденсации сорбатов.

Из данных табл. 4 следует, что энтальпии (теплоты) сорбции $|\Delta_{sp}\bar{H}_i^\circ|$ в S_A^*-фазе меньше, чем в изотропной фазе I, причем для обеих фаз эта величина меньше, чем соответствующая энтальпия конденсации $|\Delta_c H_i|$, что свидетельствует об определенных затруднениях, возникающих при внедрении молекул сорбатов в структуру S_A^*- и I-фаз DOBAMBC.

Для хиральных сорбатов в табл. 5 представлены энтальпии $\Delta_{sp}\bar{H}_i^\circ$ и энтропии $\Delta_{sp}\bar{S}_i^\circ$ сорбции для всех трех фаз DOBAMBC (S_C^*, S_A^* и I), причем указанные величины в S_C^*-мезофазе рассчитаны для узкого интервала температур (89–93°C) в предпереходной области $S_C^* \longleftrightarrow S_A^*$.

На рис. 4 представлена линейная зависимость стандартной энтальпии сорбции $|\Delta_{sp}\bar{H}_i^\circ|$ из газовой фазы (энтальпии сольватации) *н*-алканов S_A^*-фазой DOBAMBC (точки *1–5*) от поляризуемости молекул сорбатов α. На этом же рисунке точки (*6–26*) соответствуют величинам $|\Delta_{sp}\bar{H}_i^\circ|$ для сорбатов других классов. Разность энтальпий сорбций этих соединений и гипотетического *н*-алкана,

Таблица 4. Теплоты конденсации сорбатов и их стандартные термодинамические функции сорбции хиральной смектической (S_A^*) и изотропной (I) фазами DOBAMBC

Сорбат	$\Delta_{sp}\bar{G}_i^\circ$, кДж/моль		$-\Delta_{sp}\bar{H}_i^\circ$, кДж/моль		$-\Delta_{sp}\bar{S}_i^\circ$, Дж/(моль K)		$-\Delta_c H_i$, кДж/моль	
	S_A^* (100°C)	I (130°C)	S_A^* (95–117°C)	I (117–140°C)	S_A^* (95–117°C)	I (117–140°C)	S_A^* (100°C)	I (130°C)
н-Гептан	4.1	5.0	16.9	31.9	56.1	91.1	33.4	32.6
н-Октан	1.0	2.5	23.2	34.5	65.8	92.2	35.6	37.0
н-Нонан	–0.7	0.4	25.3	33.4	66.2	84.0	44.6	43.1
н-Декан	–2.9	–1.5	27.8	39.4	67.0	93.8	46.0	44.7
н-Ундекан	–5.3	–3.7	30.8	43.0	68.9	97.6	50.6	48.4
Бензол	2.4	3.5	16.8	22.0	53.0	63.2	31.4	30.7
Толуол	–0.4	–0.9	22.5	23.6	61.7	60.9	35.2	34.3
Этилбензол	4.1	5.0	19.6	29.6	63.8	86.0	38.7	37.6
м-Ксилол	–1.7	–1.2	20.2	34.2	39.9	81.7	39.2	38.2
п-Ксилол	–1.6	–1.2	21.7	33.2	53.4	79.2	38.9	37.8
о-Ксилол	–2.3	–1.6	22.5	38.6	54.1	91.9	40.0	38.8
Бутаналь	5.2	5.6	18.3	25.4	63.0	76.8	31.1	30.6
Бутен-2-аль	2.5	2.9	21.1	27.6	63.2	75.7	35.6	34.6
Гексаналь	–0.3	0.6	17.9	31.8	47.5	80.3	39.2	38.1
Бензальдегид	–5.2	–4.6	21.9	37.3	44.7	81.1	46.9	45.6
Этанол	7.7	9.6	24.3	30.3	84.8	102.0	39.7	38.5
Пропанол-1	5.2	5.7	18.0	20.0	62.2	67.7	43.0	41.1
Бутанол-1	3.5	4.1	23.5	25.5	72.0	73.4	46.5	44.3
Пентанол-1	–0.2	0.7	27.0	31.0	71.7	78.4	49.4	46.7
Пропанол-2	7.9	8.2	16.2	17.7	64.4	64.4	40.7	39.0
2-Метилпропанол	3.6	4.3	21.4	32.4	66.9	90.9	43.8	41.2
3-Метилбутанол	0.7	1.6	22.7	25.5	62.9	66.8	49.2	46.5

Таблица 5. Стандартные энтальпии $\Delta_{sp}\bar{H}_i^\circ$ (кДж/моль) и энтропии $\Delta_{sp}\bar{S}_i^\circ$ (Дж/(моль K)) энантиомеров бутандиола-2,3 и камфена в мезофазах и изотропной фазе DOBAMBC

Сорбат	$-\Delta_{sp}\bar{H}_i^\circ$	$-\Delta_{sp}\bar{S}_i^\circ$	$-\Delta_{sp}\bar{H}_i^\circ$	$-\Delta_{sp}\bar{S}_i^\circ$	$-\Delta_{sp}\bar{H}_i^\circ$	$-\Delta_{sp}\bar{S}_i^\circ$
	S_C^* (89–93°C)		S_A^* (96–116°C)		I (124–140°C)	
(2R,3R)-(–)-Бутандиол-2,3	31.4	77.8	21.4	99.3	41.6	12.6
(2S,3S)-(+)-Бутандиол-2,3	27.5	67.4	21.8	96.5	40.4	13.0
Камфен (–)	34.5	82.5	17.3	82.5	34.5	–7.2
Камфен (+)	31.1	74.2	18.8	74.2	31.1	–5.7

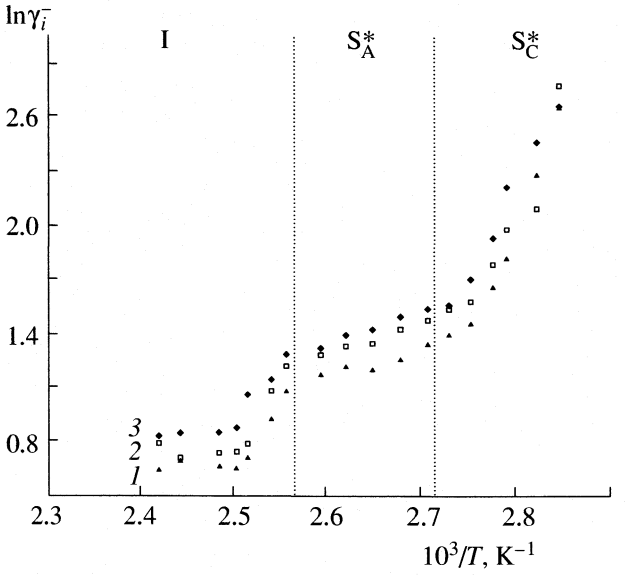


Рис. 5. Зависимости $\ln\gamma_i^\infty$ от обратной температуры, полученные на колонке DOBAMBC для *н*-алканов: *1* – *н*-октан; *2* – *н*-нонан; *3* – *н*-декан.

имеющего одинаковое значение поляризуемости ($\Delta_{add}H$), позволяет оценить вклады дополнительных к дисперсионному для *н*-алканов взаимодействий между молекулами сорбата и DOBAMBC.

Такая оценка показала, что для моноатомных спиртов величина $|\Delta_{add}H|$ находится в пределах 10–20 кДж/моль, а для альдегидов – 3–12 кДж/моль. Интересно отметить, что вклад специфических взаимодействий в удерживание изомеров бутандиола-2,3 составляет всего 10 кДж/моль, что в 2.5 раза меньше, чем в случае хирального нематического ЖК, исследованного нами в работе [1]. Это свидетельствует о больших затруднениях, возникающих для осуществления сильных специфических взаимодействий между молекулами диола и DOBAMBC в хиральной смектической мезофазе S_A^*. Внедрение неплоских молекул камфена в мезофазу S_A^* также затруднено, о чем свидетельствуют пониженные (на 7–8 кДж/моль) энтальпии сорбции энантиомеров этого соединения по сравнению с соответствующими *н*-алканами (рис. 4).

Анализ данных, представленных в табл. 5, позволяет сделать вывод о том, что в наклонном хиральном смектике S_C^* повышенное удерживание левовращающих энантиомеров обусловлено энтальпийным фактором, тогда как в смектике S_A^* – обусловлено действием энтропийного фактора. Таким образом, в отличие от исследованного нами хирального нематика [1], в случае хирального смектика DOBAMBC, и в особенности его мезофазы S_C^*, выявление механизма энантиоселективности представляет сложную задачу, так как она зависит от тонкого баланса межмолекулярных взаимодействий однородных и разнородных хиральных молекул в растворе неподвижной фазы.

Исследования избыточных термодинамических функций из ГХ данных позволяет выявить эти тонкие особенности межмолекулярных взаимодействий в хиральных ЖК растворах. Для всех сорбатов установлены положительные отклонения от закона Рауля. Установлено, что зависимости $\ln\gamma_i^\infty$ от обратной температуры линейны в пределах S_C^*-, S_A^*- и I-фаз и скачкообразно изменяются в точках фазовых переходов (рис. 5).

Установлено, что для большинства исследованных сорбатов отношение предельных, экстраполированных на температуру фазовых переходов, значений коэффициентов активности подчиняется неравенствам $\ln(\gamma^\infty_{i,S_C^*}/\gamma^\infty_{i,S_A^*}) < 0$ и $\ln(\gamma^\infty_{i,S_A^*}/\gamma^\infty_{i,I}) > 0$.

На основании линейных зависимостей $\ln\gamma_i^\infty$ от $1/T$ рассчитаны избыточные (парциальные) энтальпии $\bar{H}_i^{E,\infty}$ и энтропии $\bar{S}_i^{E,\infty}$ сорбатов в бесконечно разбавленных растворах с различным типом упорядоченности (табл. 6).

Сопоставление энтальпийных и энтропийных вкладов в величину γ_i^∞ сорбатов показало, что положительные отклонения от идеальности обусловлены действием энтальпийного фактора ($\bar{H}_i^{E,\infty} > 0$), наиболее сильно выраженным в S_C^*-фазе. В частности, выполнение неравенства $\gamma^\infty_{i(-)} < \gamma^\infty_{i(+)}$ в фазе S_C^* сорбента в случае бутандиола-2,3 обусловлено влиянием энтальпийного фактора – пониженной на 1 кДж/моль энтальпией смешения $\bar{H}^{E,\infty}_{i(-)}$ левовращающего изомера с DOBAMBC по сравнению с правовращающим $\bar{H}^{E,\infty}_{i(+)}$. Выполнение аналогичного неравенства для энантиомеров в S_A^*-фазе DOBAMBC связано с влиянием энтропийного фактора – повышенной на 2 Дж/(моль K) избыточной энтропией $\bar{S}_i^{E,\infty}$ левовращающего изомера по сравнению с правовращающим.

Таким образом, нами изучена термодинамика сорбционного перераспределения *н*-алканов, аренов, альдегидов, моноатомных спиртов, энантиомеров бутандиола-2, 3 и камфена в системе газ – хиральный смектический DOBAMBC и показана важная роль слоистой закрученной структуры мезофаз этого ЖК сорбента в механизме хирального распознавания оптических изомеров полярных и малополярных соединений в условиях газожидкостной хроматографии.

Таблица 6. Парциальные молярные энтальпия (кДж/моль) и энтропия (Дж/(моль K)) немезоморфных органических веществ в S_C^*-, S_A^*- и I-фазах DOBAMBC

Сорбат	$\bar{H}_i^{E,\infty}$	$\bar{S}_i^{E,\infty}$	$\bar{H}_i^{E,\infty}$	$\bar{S}_i^{E,\infty}$	$\bar{H}_i^{E,\infty}$	$\bar{S}_i^{E,\infty}$
	S_C^* (89–93°C)		S_A^* (96–114°C)		I (124–135°C)	
н-Гептан	76.3	198.6	12.0	21.6	14.4	30.0
н-Октан	80.6	209.5	12.4	22.7	16.1	35.4
н-Нонан	82.67	214.3	15.1	28.6	16.8	34.0
н-Декан	82.8	213.4	16.9	33.2	18.8	39.5
н-Ундекан	87.9	227.3	17.4	34.0	25.8	57.1
Бензол	82.2	221.5	12.1	29.0	9.8	25.9
Толуол	86.9	233.5	12.3	28.7	8.2	19.0
Этилбензол	86.9	231.7	15.9	22.5	10.1	20.8
м-Ксилол	66.1	174.6	21.6	44.9	18.8	28.5
п-Ксилол	77.9	207.7	16.8	39.9	13.6	34.5
о-Ксилол	74.6	198.0	18.2	43.5	17.8	44.7
Бутаналь	94.6	253.6	12.7	26.0	5.9	12.6
Бутен-2-аль	116.2	314.7	14.3	30.9	7.3	17.2
Гексаналь	35.1	80.6	23.4	55.4	6.4	14.6
Бензальдегид	95.6	314.7	24.8	59.3	8.4	20.5
Этанол	36.1	83.8	14.3	23.3	−33.8	−93.3
Пропанол-1	55.4	137.7	25.4	57.1	−8.9	−27.4
Бутанол -1	56.3	138.4	23.0	46.8	12.7	24.9
Пентанол-1	69.4	177.2	23.4	51.5	15.6	34.9
Пропанол -2	42.4	99.9	24.4	52.1	−4.1	−18.0
2-Метилпропанол	48.8	120.3	22.3	47.6	13.4	28.7
3-Метилбутанол	58.1	145.6	26.2	58.4	21.1	48.6
(2R,3R)-(–)-Бутандиол-2,3	69.4	167.6	34.7	72.2	12.8	26.5
(2S,3S)-(+)-Бутандиол-2,3	70.6	170.5	34.3	70.6	16.7	29.2
Камфен (–)	8.94	12.79	26.5	60.9	8.8	17.5
Камфен (+)	13.79	25.98	24.9	56.6	12.2	25.8

Исследованный ЖК является универсальным изомерселективным сорбентом, разделяющим как структурные, так и оптические изомеры.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта РФФИ – Поволжье № 07–03–97618).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Онучак Л.А., Степанова Р.Ф., Кудряшов С.Ю., Акопова О.Б.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 327.
2. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
3. Korea Thermo Physical Properties Data Bank (KDB): http://www.cheric.org/kdb/.
4. http://webbok.nist.gov
5. *Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1724.
6. *Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Даванков Е.А.* // Там же. 2003. Т. 77. № 9. С. 1077.
7. *Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В.* Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.
8. *Жаркова Г.М., Сонин А.С.* Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: ВО "Наука", 1994. 214 с.
9. *Онучак Л.А., Котова С.П., Котов Е.В.* // Вестн. Сам. гос. ун-та. 1995. № 1. С. 129.
10. *Вигдергауз М.С., Вигалок Р.В., Дмитриева Г.В.* // Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 949.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1028–1032

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ "ХРОМАТОГРАФИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ"

УДК 543.544.5

"РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЛИ АДСОРБЦИЯ" КАК ОСНОВНАЯ ДИЛЕММА ОФ ВЭЖХ

© 2008 г. В. И. Дейнека

Белгородский государственный университет

E-mail: deineka@bsu.edu.ru

Предложен метод, в соответствии с которым анализируются зависимости, полученные для различных составов подвижных фаз выбранной элюентной системы: углы наклона и интерсепты:

$$\lg k(i, \mathrm{B}) = a + b \lg k(i, \mathrm{A}),$$

где a – интерсепт в сопоставлении стационарных фаз А и В; b – коэффициент пропорциональности. Показано, что для анализа необходимо параллельное исследование удерживания сорбатов на не менее трех стационарных фазах с различной длиной привитых углеводородных радикалов. Обсуждена зависимость параметров указанной корреляции от механизма удерживания сорбата. Показано совпадение предполагаемых и экспериментальных зависимостей для поверхностной сорбции резвератрола и объемного распределения триглицеридов.

В обзоре [1] подчеркивается, что именно обращенно-фазовая хроматография является наиболее часто используемым вариантом разделения веществ хроматографическими методами. И хотя к настоящему времени достигнут значительный прогресс в инструментальном и материальном обеспечении хроматографических исследований и предложены различные новые варианты разделений, обращенно-фазовая хроматография остается лидером по частоте и интенсивности использования. Соответственно, вопрос о механизмах удерживания является не только вопросом теории, но и практическим вопросом, поскольку понимание процессов разделения является непременным условием для создания более совершенных стационарных фаз. Именно поэтому работа [1] была начата с обзора методов синтеза обращенных фаз, среди которых по селективности разделения конденсированных ароматических углеводородов отчетливо различаются так называемые "мономерные" и "полимерные" обращенные фазы. Затем авторы рассматривают два принципиально различных механизма – распределение вещества между двумя фазами и сорбцию сорбатов на поверхности. Но после обзора соответствия экспериментальных данных теоретическим моделям авторы, к сожалению, ограничиваются лишь осторожными общими фразами, предполагая возможность получения конкретных выводов в дальнейших исследованиях. В более поздней обстоятельной работе [2] в качестве основных критериев различия механизмов удерживания использованы термодинамические параметры; в результате получен вывод о невозможности установления четких различий между объемным распределением и поверхностной сорбцией неполярных сорбатов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ.

В настоящей работе предложен новый подход, основанный на несколько измененной методологии анализа удерживания [3, 4]. По предлагаемому в настоящей работе методу сопоставляется удерживание некоторого сорбата в нескольких различных составах подвижных фаз, но только не относительно некоторого сорбата сравнения, а на парах различных (по длине привитого углеводородного радикала) стационарных фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хроматографическую систему, составленную из насоса Altex 100A, УФ-детектора LDC (США) Spectromonitor D, кранадозатора Rheodyne 7125 с петлей 20 мкл. Для записи и обработки хроматограмм использовали ПС "Мультихром 1.5".

Хроматографические колонки: размер 150 × × 4 мм, заполненные сорбентами и Диасфер-110-С18 ("БиоХимМак", Москва) и Диасорб-130-С8 и Диасорб-130-С4 ("ЭЛСИКО", Москва). Для приготовления подвижных фаз использовали ацетонитрил, "о.с.ч." УФ-205 (ООО "ХромРесурс"), остальные использованные реактивы марки "ч." и "х.ч."

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фактор удерживания сорбата i на стационарной фазе А, $k(i, \mathrm{A})$, при данном составе подвижной фазы определяется термодинамической константой распределения вещества, $K_{\mathrm{th}}(i, \mathrm{A})$, между

неподвижной (A, sp) и подвижной (mp) фазами и мольным соотношением колонки (соотношением числа молей веществ стационарной и мобильной фаз) [4]:

$$\lg k(i, \mathrm{A}) = \lg K_{\mathrm{th}}(i, \mathrm{A}) + \lg \frac{N(\mathrm{sp}, \mathrm{A})}{N(\mathrm{mp})}. \quad (1)$$

При том же составе подвижной фазы на другой стационарной фазе, B:

$$\lg k(i, \mathrm{B}) = \lg K_{\mathrm{th}}(i, \mathrm{B}) + \lg \frac{N(\mathrm{sp}, \mathrm{B})}{N(\mathrm{mp})}. \quad (2)$$

Равенство химических свойств стационарных фаз A и B обозначает равенство термодинамических констант уравнений (1) и (2), поэтому с исключением этих членов получаем простое соотношение:

$$\lg k(i, \mathrm{B}) = \lg k(i, \mathrm{A}) + \\ + \lg \frac{N(\mathrm{sp}, \mathrm{B})}{N(\mathrm{mp})} - \lg \frac{N(\mathrm{sp}, \mathrm{A})}{N(\mathrm{mp})}. \quad (3)$$

Логарифмы мольных соотношений могут быть не равными, особенно если стационарные фазы синтезированы на различных силикагелевых матрицах. При изменении состава подвижных фаз логарифмы мольных соотношений сопоставляемых колонок пропорционально изменяются, поэтому их разность превращается в константу (a), так что следует предполагать прямолинейную зависимость удерживания сорбата i на стационарной фазе B относительно стационарной фазы A:

$$\lg k(i, \mathrm{B}) = a + \lg k(i, \mathrm{A}). \quad (4)$$

Если хроматографическое поведение вещества i на стационарной фазе B отличается от поведения на стационарной фазе A, то в простейшем случае можно предположить масштабирование термодинамической константы распределения с коэффициентом β:

$$\lg K_{\mathrm{th}}(i, \mathrm{B}) = \beta \lg K_{\mathrm{th}}(i, \mathrm{A}). \quad (5)$$

Подставим эти соотношения в уравнения (1) и (2) и исключим термодинамическую константу, получая соотношение:

$$\lg k(i, \mathrm{B}) = \beta \lg k(i, \mathrm{A}) + \lg \frac{N(\mathrm{sp}, \mathrm{B})}{N(\mathrm{mp})} - \\ - \beta \lg \frac{N(\mathrm{sp}, \mathrm{A})}{N(\mathrm{mp})}. \quad (6)$$

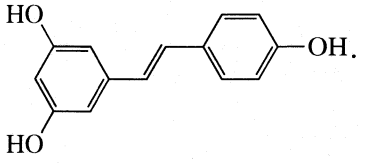
Несмотря на то что при этом разность членов, связанных с мольными соотношениями колонок, уже не полностью компенсируется при изменении составов подвижных фаз, относительное изменение удерживания вещества на колонке B по сравнению с колонкой A может быть представлено в линейной форме:

$$\lg k(i, \mathrm{B}) = a + b \lg k(i, \mathrm{A}). \quad (7)$$

Основание такого предположения – обычно близкая к линейной зависимость фактора удерживания сорбата от состава подвижной фазы (см. обсуждение аналогичных зависимостей в работе [4]).

В уравнении (7) константа b учитывает не только масштабирование термодинамической константы распределения при переходе от фазы A к фазе B (β), но и некоторое изменение разности фазового соотношения при изменении составов подвижных фаз.

Рассмотрим молекулу *транс*-резвератрола – достаточно гидрофильное соединение с гидроксильными группами, содержащимися в обоих бензольных кольцах



Очевидно, что растворимость такого вещества в углеводородах очень мала (нам не удалось обнаружить резвератрол в *н*-гексане спектрофотометрическим методом), следовательно, поверхностная сорбция этого соединения более вероятна по сравнению с объемным поглощением стационарной фазой. В таком случае принципиально не важно, какая функциональная группа является модифицирующей в обращенно-фазовом сорбенте: октадецилсилановая – C18, октилсилановая – C8 или бутилсилановая – C4.

Действительно, как показывает эксперимент, углы наклона прямых линий для сопоставления удерживания резвератрола на C8- и C4-фазах (относительно C18-фазы) довольно близки к единице (рис. 1). Отклонение от единицы может быть связано с усиливающимся влиянием остаточных силанольных групп, доступность которых возрастает при уменьшении длины привитого радикала. Отметим, что обе рассматриваемые прямые имеют близкий и статистически отличный от нуля интерсепт:

$$\lg k(i, \mathrm{C4}) = 0.888 \lg k(i, \mathrm{C18}) - 0.066,$$

$$\lg k(i, \mathrm{C8}) = 0.928 \lg k(i, \mathrm{C18}) - 0.062.$$

Это может свидетельствовать о том, что мольные соотношения колонок (в данном случае для стационарной фазы важен не объем привитой фазы, а площадь ее поверхности) одинаковы в случае C8- и C4-фаз и имеют иное значение для C18-фазы. Действительно, первые две стационарные фазы получены химической модифика-

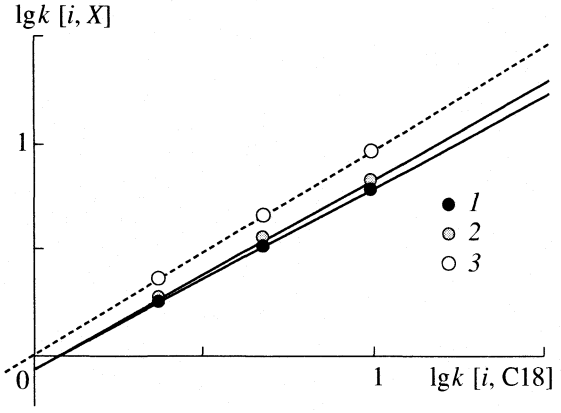


Рис. 1. Относительное удерживание резвератрола на стационарных фазах: *1* – С4, *2* – С8, *3* – С18.

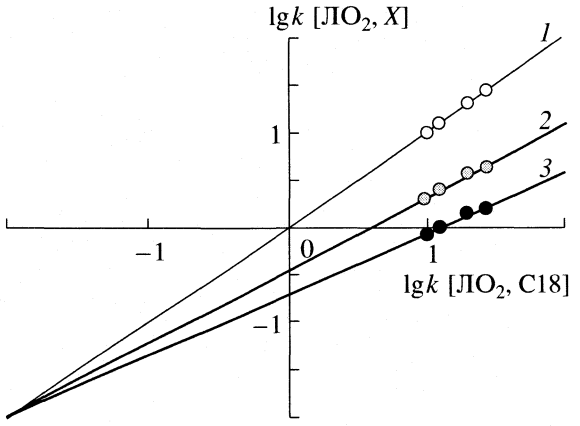


Рис. 2. Относительное удерживание линолеата-диолеата (ЛО$_2$) на стационарных фазах. Обозначения: см. рис. 1.

цией сорбента марки Диасорб, в то время как С18-фаза построена на иной матрице – Диасфере.

Таким образом, гипотеза о поверхностной сорбции резвератрола согласуется с результатами эксперимента. В качестве дополнительного подтверждения справедливости предлагаемого подхода было исследовано поведение на этих же хроматографических колонках триглицеридов (из масла семян мака). Триглицериды относятся к сильно гидрофобным веществам – они не растворяются не только в воде, но даже и в ацетонитриле. Для них проникновение молекул внутрь иммобилизованной обращенной фазы кажется весьма вероятным, тогда удерживание триглицеридов может зависеть от длины иммобилизованного углеводородного радикала.

Удерживание трех основных триглицеридов масла – Л$_3$-трилинолеата, Л$_2$О – дилинолеат-олеата и ЛО$_2$ – линолеат-диолеата – на использованных фазах в этом случае оказалось весьма различным. Так, если состав подвижной фазы хорош (факторы удерживания в диапазоне 4–10) для разделения триглицеридов на С18-фазе, то в том же составе подвижной фазы удерживание триглицеридов на колонках С8 и С4 было небольшим. При снижении элюирующей силы подвижной фазы до достижения приемлемых факторов удерживания по триглицеридам на фазе С4 (или С8) удерживание этих сорбатов на фазе С18 становилось слишком большим с заметным искажением форм пиков. Это неудобно в первую очередь тем, что велика погрешность определения параметров удерживания сорбатов по крайней мере на одной из сопоставляемых колонок. Результаты исследований, выполненных с использованием ацетон-ацетонитрильных фаз, представлены на рис. 2 и суммированы в уравнениях:

$$\lg k(Л_3, C4) = 0.570 \lg k(Л_3, C18) - 0.637,$$

$$\lg k(Л_3, C8) = 0.680 \lg k(Л_3, C18) - 0.379;$$

$$\lg k(Л_2O, C4) = 0.620 \lg k(Л_2O, C18) - 0.722,$$

$$\lg k(Л_2O, C8) = 0.746 \lg k(Л_2O, C18) - 0.481;$$

$$\lg k(ЛО_2, C4) = 0.635 \lg k(ЛО_2, C18) - 0.706,$$

$$\lg k(ЛО_2, C8) = 0.764 \lg k(ЛО_2, C18) - 0.450.$$

Следовательно, в данном случае тангенсы углов наклона прямых линий весьма далеки от единицы, причем они уменьшаются при переходе от С8- к С4-фазе. Это находится в полном соответствии с высказанным выше предположением о проникновении молекул в объем стационарных фаз. Но удивительно то, что изменение наклона прямых не лишено осмысленной закономерности, поскольку примерно совпадают различия в тангенсах углов наклона, отнесенные к разности чисел атомов углерода в цепи привитой стационарной фазы:

$$\alpha(C18) - \alpha(C4)/(18 - 4) \approx$$

$$\approx \alpha(C18) - \alpha(C8)/(18 - 8).$$

Для трилинолеата:

$$(1 - 0.570)/(18 - 4) \approx 0.031 \approx$$

$$\approx (1 - 0.680)/(18 - 8) \approx 0.032,$$

для дилинолеата-олеата:

$$(1 - 0.620)/(18 - 4) \approx 0.027 \approx$$

$$\approx (1 - 0.746)/(18 - 8) \approx 0.025,$$

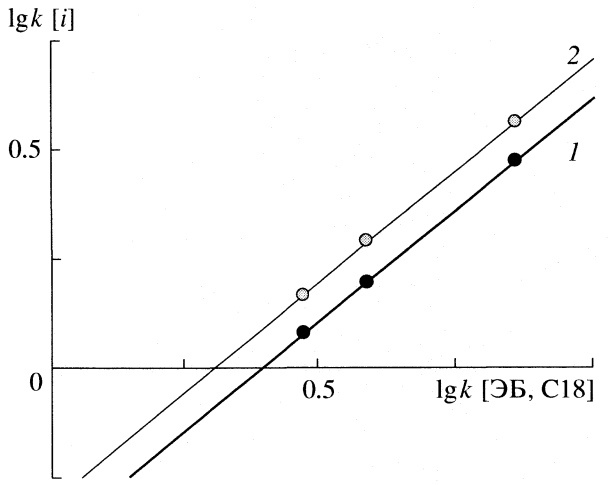


Рис. 3. Относительное удерживание этилбензола (ЭБ) на стационарных фазах: *1* – C4, *2* – C8.

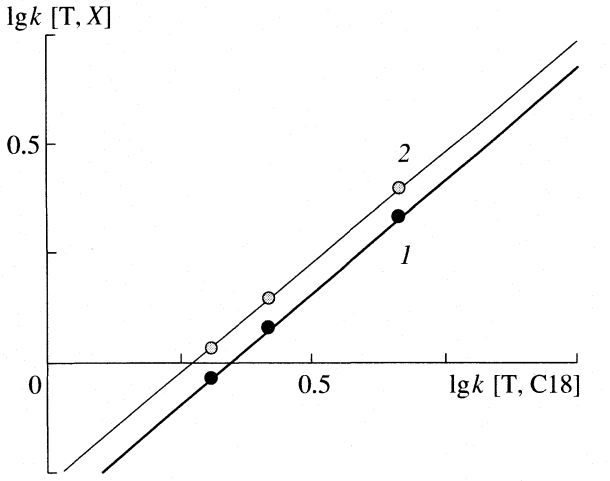


Рис. 4. Относительное удерживание толуола (Т) на стационарных фазах: *1* – C4, *2* – C8.

для линолеата-диолеата:

$$(1 - 0.635)/(18 - 4) \approx 0.026 \approx$$

$$\approx (1 - 0.764)/(18 - 8) \approx 0.024.$$

Таким образом, предлагаемый в настоящей работе метод позволяет различать поверхностную сорбцию и объемное распределение сорбатов. В таком случае появляется возможность оценить методологию характеризации обращенных фаз по стандарту США [5], в которой используются толуол и этилбензол в качестве тестовых сорбатов.

Для этилбензола (ЭБ), как одного из дескрипторов гидрофобности колонок (рис. 3), нет различий в химических свойствах стационарных фаз C4, C8 и C18, поскольку тангенсы угла наклона прямых близки к единице, что свидетельствует скорее о поверхностной сорбции этилбензола:

$$\lg k(\text{ЭБ, C4}) = 1.017 \lg k(\text{ЭБ, C18}) - 0.403,$$

$$\lg k(\text{ЭБ, C8}) = 1.016 \lg k(\text{ЭБ, C18}) - 0.313.$$

Подобные результаты получены и для толуола (Т), рис. 4:

$$\lg k(\text{T, C4}) = 1.028 \lg k(\text{ЭБ, C18}) - 0.359,$$

$$\lg k(\text{T, C8}) = 1.013 \lg k(\text{T, C18}) - 0.282.$$

Следовательно, пара толуол – этилбензол является хорошей тестовой моделью, но только она зондирует не *объемные*, а *поверхностные* свойства сорбатов. В таком случае становится понятным, почему удерживание этилбензола относительно толуола, выражаемое линейной зависимостью, является универсальной характеристикой не только для любых C18-стационарных фаз [3], но и для любых других обращенных фаз (рис. 5).

Следует учесть, что интерпретация численного значения параметра a уравнения (7) осложняется тем, что эта константа, как было показано в [6], зависит также от вклада остаточных силанольных групп в суммарное удерживание в обращенно-фазовой хроматографии. Это подтверждается результатами, полученными в данной работе. Так, по удерживанию толуола и этилбензола (в предположении отсутствия влияния остаточных силанольных групп на удерживание этих гидрофобных соединений) разность логарифмов мольных отношений стационарных фаз C4 и C8 составляет 0.079–0.090 логарифмических единиц. Поскольку по удерживанию резвератрола эта разность практически равна нулю, то усиление удерживания в случае C4-стационарной фазы мо-

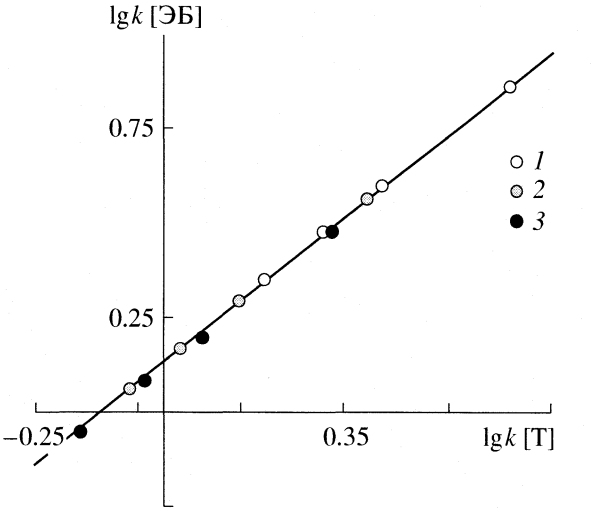


Рис. 5. Удерживание этилбензола относительно толуола. Стационарные фазы: *1* – C18; *2* – C8; *3* – C4.

жет стать следствием относительно большего вклада в суммарное удерживание взаимодействия резвератрола с остаточными силанольными группами в сравнении с более объемной С8-фазой.

Таким образом, сопоставление удерживания веществ на нескольких стационарных обращенных фазах при нескольких различных составах подвижных фаз может служить эффективным критерием для определения механизма удерживания веществ в условиях обращенных фаз.

Автор выражает благодарность академику В.В. Лунину за ценные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dorsey J.G., Dill K.A.* // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 331.
2. *Vailaya A., Horváth C.* // J. Chromatogr. A. 1998. V. 829. P. 1.
3. *Дейнека В.И.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 507.
4. *Дейнека В.И.* // Там же. 2006. Т. 80. № 7. С. 1333.
5. Certificate of Analysis. SRM 870, Column Performance Test Mixture for Liquid Chromatography, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg. MD. 2000.
6. *Дейнека В.И.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 473.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1033–1038

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ "ХРОМАТОГРАФИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ"

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ И ТИОЛОВ

© 2008 г. В. В. Варфоломеева*, А. В. Терентьев*, А. К. Буряк**

**Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С.П. Королева*

***Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва*

E-mail: varf2@ssau.ru

Молекулярно-статистическим методом определены термодинамические характеристики адсорбционного равновесия для первичных ароматических спиртов и тиолов на поверхности графитированной термической сажи при 300 K. Рассмотрено влияние внутримолекулярных эффектов под действием силового поля сорбента на конформацию исследованных молекул в сравнении с аналогичными по структуре *н*-алкилбензолами. Показано, что увеличение длины цепи на группу $-CH_2$ сказывается на формировании внутримолекулярной водородной связи в молекулах спиртов и тиолов. Установлено, что при адсорбции значительная часть молекул принимает конфигурационное состояние, близкое к плоским конформациям; исключением является неплоская конформация молекулы 2-фенилэтанола, стабилизированная внутримолекулярной водородной связью.

Специфика процесса адсорбции первичных ароматических спиртов и тиолов состоит в существовании внутримолекулярной водородной связи (ВМВС), которую группы –OH, –SH образуют с π-электронами бензольного кольца [1–4]. Влияние этого внутримолекулярного взаимодействия при адсорбции в настоящее время мало изучено. Экспериментальные данные, подтверждающие проявление внутримолекулярных эффектов при адсорбции на графитированной термической саже (ГТС), в литературе отсутствуют. Исследование адсорбции спиртов и тиолов на неспецифическом адсорбенте с однородной поверхностью представляет интерес, связанный с возможностью учета ВМВС.

Ранее нами [5] и в [6] были получены экспериментальные данные по ИК-спектрам двух молекул: бензилового спирта и 2-фенилэтанола (среда CCl_4, 293 K). Обнаружены полосы поглощения для свободных функциональных групп O-H (3635 $см^{-1}$) и включенных во ВМВС с π-электронами бензольного кольца (3615 $см^{-1}$ и 3606 $см^{-1}$ соответственно). Доказано, что такая ВМВС слабая и становится более прочной при переходе от пяти- к шестичленному циклу.

Остается неизвестным, сохраняется ли такое внутримолекулярное взаимодействие при адсорбции на ГТС и может ли взаимодействие с поверхностью влиять на конформацию молекул. Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо знать термодинамические характеристики адсорбции (ТХА), такие как константы Генри и теплоты адсорбции, но они для рассматриваемых молекул в литературе отсутствуют.

Еще одна причина, усложняющая исследование внутримолекулярного взаимодействия, – образование водородной связи молекул адсорбата с поверхностью ГТС. Такое взаимодействие возможно для разных конформаций молекул адсорбата и может быть оценено из теоретических расчетов теплот адсорбции и энергии водородных связей при разных расстояниях атома водорода от поверхности ГТС.

Таким образом, расчеты ТХА для разных конформаций молекул и имеющиеся литературные данные об энергиях водородных связей позволят описать внутримолекулярные эффекты при адсорбции первичных ароматических спиртов и тиолов на ГТС.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Адсорбция на ГТС практически полностью определяется свойствами системы адсорбат–базисная грань графита. При этом взаимодействие с поверхностью определяется в основном геометрией молекулы и поляризуемостью ее звеньев [7]. Энергия неспецифического (дисперсионного) взаимодействия резко уменьшается с увеличением расстояния между поверхностью и силовыми центрами молекулы.

В силовом поле ГТС при сопоставлении барьеров внутреннего вращения отдельных волчков адсорбата и энергии межмолекулярного взаимо-

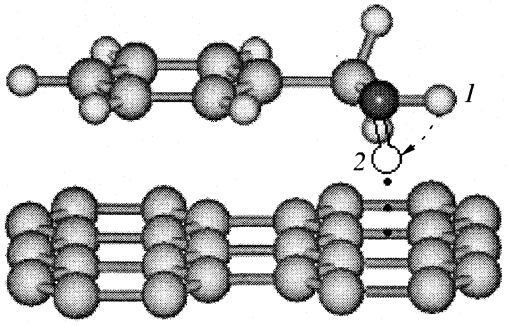


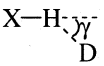
Рис. 1. Молекула бензилового спирта: плоская конформация (*1*) и плоская конформация, допускающая ММВС с поверхностью ГТС (*2*).

действия с поверхностью может произойти дестабилизация преимущественной конформации молекулы и ее переход в иное конфигурационное состояние. Вклад в дестабилизацию молекулы вносят и тепловые флуктуации kT, энергия которых при 300 K равна 2.5 кДж/моль. Если при этом рвется ВМВС, то атомы максимально стремятся приблизиться к поверхности ГТС. Это отразится на экспериментальных величинах теплоты адсорбции и константах Генри с увеличением доли молекул в плоской конформации.

В ароматических спиртах и тиолах внутримолекулярное специфическое взаимодействие возможно, когда молекулы находятся в неплоской конформации. Для образования ВМВС необходимо, чтобы в молекуле в благоприятном для замыкания цикла положении имелась группа, способная быть донором электронов D, и электроноакцепторная группа X–H. Так, в молекуле спирта (тиола) группа –OH (–SH) является акцептором электронов. В качестве донора выступают π-электроны бензольного кольца. Такие ВМВС могут образовываться, если расстояние между H и D ~ 3 Å [8]. При этом условии возникает взаимодействие, дающее дополнительную стабилизацию всей молекуле в целом.

Все внутримолекулярные электронные эффекты молекулы проявляются через сдвиги Δν в инфракрасном спектре для валентного колебания группы –OH (–SH) при образовании водородной связи. Как следует из [9], сдвиг частоты колебаний $\Delta\nu = \nu_{СВ} - \nu_{Н}$ будет тем больше, чем прочнее водородная связь. Разница в значениях теплоты образования ΔH должна быть неодинаковой для различных по величине циклов ВМВС. Для бензилового спирта нами получено значение $-\Delta H_{расч} = 2.71$ кДж/моль на основании данных $\Delta\nu(OH) = 20$ см$^{-1}$ работы [5]. Расчетное значение $-\Delta H_{расч}$ для ВМВС в молекуле 2-фенилэтанола выше и равно 4.10 кДж/моль [9], а $-\Delta H_{эксп} = 4.34$ кДж/моль при $\Delta\nu(OH) = 29$ см$^{-1}$ [3, 6]. При переходе от пятичленного цикла (в бензиловом спирте) к шестичленному (в молекуле 2-фенилэтанола) вклад ВМВС увеличивается, так как пятичленный цикл напряженнее шестичленного [5].

В 3-фенилпропаноле способность для формирования OH···π -связи следует рассматривать на основе устойчивости конформеров молекулы. Значения Δν(OH) для оценки прочности водородного мостика в имеющихся экспериментальных работах [3, 10] не определены. Численные значения Δν(SH) для ароматических тиолов в литературе не найдены. Расчетные и экспериментальные значения ΔH связаны с величиной угла γ в определенном цикле. Здесь γ – отклонение угла, образуемого D по отношению к линии, на которой лежат атомы X–H:



Чем больше угол γ, тем больше относительное отклонение. Это приводит к уменьшению ΔH для пятичленного внутримолекулярного кольца, на что влияет конфигурация и направление электронного облака донора, вступающего во ВМВС. У бензилового спирта очень слабое OH···π-взаимодействие [5, 11].

В одинаковом цикле угол отклонения γ для неплоских конформаций молекулы также влияет на формирование ВМВС. В газовой фазе молекула бензилового спирта имеет неплоское строение. При образовании внутримолекулярного цикла в *гош*-конформации с углами $\tau_1 \approx 37°$, $\tau_2 \approx 57°$ происходит стабилизация молекулы обусловленная OH···π-водородной связью [11].

В 2-фенилэтаноле и 3-фенилпропаноле стабилизация молекулы связана с увеличением длины цепи, которая обеспечивает достаточную гибкость для возможности OH···π-взаимодействия. Но только в 2-фенилэтаноле это предпочтительно приводит к образованию энергетически выгодного конформера с ВМВС [12, 13]. Из-за напряжения в алифатической цепи конформация, допускающая образование ВМВС в 3-фенилпропаноле, энергетически менее выгодна, чем *анти*-конформация [14].

Разница в прочности ВМВС для спиртов и тиолов будет наблюдается в зависимости от свойств группы –OH и –SH соответственно. Зная, что процесс адсорбции на ГТС чрезвычайно чувствителен к структуре адсорбируемых молекул, можно оценить вклад O–H···π- и S–H···π-взаимодействия в конформацию молекул.

При адсорбции на ГТС барьеры внутреннего вращения вокруг связей C_{ortho}–C_{ipso}–C_{α}–O могут преодолеваться за счет силового поля адсорбента. В этом случае молекула принимает плоскую конформацию, которая может стабилизироваться за счет межмолекулярной водородной связи (ММВС) с π-электронами ГТС (рис. 1).

В работе рассматривается нелокализованная адсорбция (свободное движение по математически однородной поверхности). Исходя из цели работы, межмолекулярное взаимодействие адсорбат–адсорбат не учитывалось, расчеты проводились для области Генри. Для расчета ТХА использована полуэмпирическая молекулярно-статистическая теория адсорбции [7, 15].

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Нами проведены молекулярно-статистическим методом расчеты ТХА равновесия для этилбензола, *н*-пропилбензола, *н*-бутилбензола, бензилового спирта, 2-фенилэтанола, 3-фенилпропанола, бензилмеркаптана, 2-фенилэтилмеркаптана, 3-фенилпропилмеркаптана.

В рамках этого метода расчеты константы Генри (K_1) для адсорбции квазижестких молекул проводят по уравнению

$$K_1 = \frac{1}{4\pi}\int\int\left(\frac{2\pi kT}{\Phi_z''}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{\Phi_0}{kT}\right)\sin\theta d\theta d\Psi, \quad (1)$$

где Φ_0 и Φ_z'' – значения потенциальной функции Φ взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбента в потенциальном минимуме и ее второй производной по расстоянию z центра масс молекулы от поверхности адсорбента; θ и Ψ – углы Эйлера, определяющие ориентацию молекулы относительно поверхности адсорбента.

Благодаря этому методу можно рассчитать ТХА молекул при адсорбции на ГТС в различных конформациях и при разных температурах. На основании полученных ТХА возможно предсказать, при какой конформации какая энергия взаимодействия с поверхностью ГТС.

Молекулярно-статистический расчет базировался на использовании полуэмпирических атом-атомных потенциалов (ААП) в форме потенциала Бакингема–Корнера [16]:

$$\varphi_{A\ldots C_{ГТС}} = -C_6 r^{-6} - C_8 r^{-8} + B\exp(-qr), \quad (2)$$

где C_6, C_8 – параметры потенциала диполь-дипольного и диполь-квадрупольного дисперсионного взаимодействий, r – межатомное расстояние, B и q – параметры потенциала отталкивания. Значения параметров ААП взяты из работ [16, 17] и приведены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом молекулярно-статистического расчета получены константы Генри и теплоты адсорбции для плоских и неплоских (образующих внутримолекулярную водородную связь) молекул первичных ароматических спиртов и тиолов (табл. 2), содержащих одну и более $-CH_2$ группы.

Таблица 1. Значения параметров ААП при взаимодействии различных атомов с атомом углерода ГТС

Элемент	Параметр ААП		
	$-C_6$, кДж м^6/моль	$-C_8$, кДж м^8/моль	B, кДж/моль
Водород	0.5672	0.06403	1618.0
Углерод (Sp^3)	1.5750	0.14530	8491.0
Углерод (Sp^2)	1.6853	0.15547	9085.370
Кислород	1.1194	0.11005	3250.015
Сера	3.8672	0.45069	26759.806

Для сравнения были взяты *н*-алкилбензолы как не образующие внутримолекулярную водородную связь, так как в алкильных группировках атомы водорода слабо поляризованы.

По экспериментальным данным работы [18] молекула этилбензола стабилизируется в *анти*-конформации, с углом $\tau_1 = 90°$. Благодаря ван-дер-ваальсовому взаимодействию между алкильной группой и π-электронами бензольного кольца [19] могут реализоваться и другие конформации, как *гош-* и заторможенная. Молекула *н*-пропилбензола имеет два стабильных конформера: один в *гош*-форме, а другой в анти-форме с τ_1 (C_{ortho}–$C_{ipso}C_\alpha$– C_β) = 90°. *Анти*-конформация устойчивее *гош-* и разница между ними 1.63 кДж/моль [20]. В *н*-бутилбензоле самой стабильной является *анти*-конформация [20, 21] с углами $\tau_1 = 90°$, $\tau_2 = 180°$, $\tau_3 = 180°$.

По данным работы [21] барьеры вращения вокруг связи C_{ipso}–C_α в этилбензоле, *н*-пропилбензоле и *н*-бутилбензоле находятся в диапазоне от 3.8 до 6.3 кДж/моль. Разница в теплотах адсорбции между плоской и неплоской конформациями в этих молекулах составляет от 4.18 до 14.51 кДж/моль. Различие между барьером вращения и Δq в этилбензоле меньше kT, следовательно, молекула в силовом поле ГТС достаточно свободно будет переходить из стабильной неплоской конформации в плоскую и обратно. В *н*-бутилбензоле разница в теплотах адсорбции значительно больше барьера вращения и тепловых флуктуаций, поэтому при адсорбции плоская конформация будет предпочтительна. В *н*-пропилбензоле будет наблюдаться ситуация, схожая с этилбензолом, однако доля плоских молекул увеличится, так как при переходе от этилбензола к *н*-пропилбензолу значение Δq возрастает по сравнению с величиной барьера вращения вокруг связи C_{ipso}–C_α.

В бензиловом спирте и 2-фенилэтаноле обнаружены водородные связи. Это указывает на то, что молекулы преимущественно существуют в *гош*-форме (рис. 2а, б), так как в *анти*-форме образование водородной связи невозможно. Исклю-

Таблица 2. Рассчитанные значения поляризуемости (α), констант Генри ($\ln K_1$), теплот адсорбции (q), расстояний от водорода до поверхности ГТС в плоской конформации ($r_{H-ГТС}$), расстояний от водорода до бензольного кольца ($r_{H-б.к.}$) и углов отклонения от прямой (γ) для молекул с ВМВС при температуре 300 K

Молекула	α, Å	$\ln K_1$, мкм			q, кДж/моль			$r_{H-ГТС}$, Å	$r_{H-б.к.}$, Å	γ, °
		Неплоская		Плоская	Неплоская		Плоская			
		анти	*гош*		*анти*	*гош*				
$C_6H_5–CH_2–CH_3$	14.1	7.01		8.53	50.83		55.01	2.92		
$C_6H_5–CH_2–CH_2–CH_3$	15.9	8.76	7.74	11.30	54.76	57.58	62.74	2.84		
$C_6H_5–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3$	17.8	9.39		14.51	56.47		70.98	2.43		
$C_6H_5–CH_2–OH$	12.8		5.90	7.56		46.82	51.75	2.75	2.6	118.6
$C_6H_5–CH_2–CH_2–OH$	14.7		7.39	9.83		51.54	58.45	2.90	2.5	61.4
$C_6H_5–CH_2–CH_2–CH_2–OH$	16.5	9.64		12.60	56.97		66.21	2.85		
$C_6H_5–CH_2–SH$	15.3	7.32	6.99	9.72	51.75	49.57	58.23	2.06	2.8	86.5
$C_6H_5–CH_2–CH_2–SH$	17.1		8.07	12.27		52.92	65.29	2.63	2.4	71.0
$C_6H_5–CH_2–CH_2–CH_2–SH$	19.0	11.73		15.07	63.08		73.15	2.63		

чительная устойчивость *гош*-конформации молекулы 2-фенилэтанола в данном случае вызвана, очевидно, дополнительной энергией стабилизации за счет ВМВС. Конформация молекулы с ВМВС в 2-фенилэтаноле на 3.6 кДж/моль энергетически выгоднее, тогда как для 3-фенилпропанола (рис. 2в) стабильнее на 6.5 кДж/моль конформация без водородной связи [22].

Из предположения, что энергии барьеров внутреннего вращения в газовой фазе для молекул спиртов включают в себя энергию образования (разрыва) водородной связи, сопоставим их значения с рассчитанными теплотами адсорбции для разных конформаций молекулы.

Для бензилового спирта максимальный барьер вращения вокруг связей $C_{ipso}–C_\alpha$ и $C_\alpha–O$ равен 10.28 и 9.45 кДж/моль соответственно [23]. Чтобы молекула бензилового спирта перешла в плоскую конформацию, вероятно, необходимо преодолеть энергию меньшую, чем величина макси-

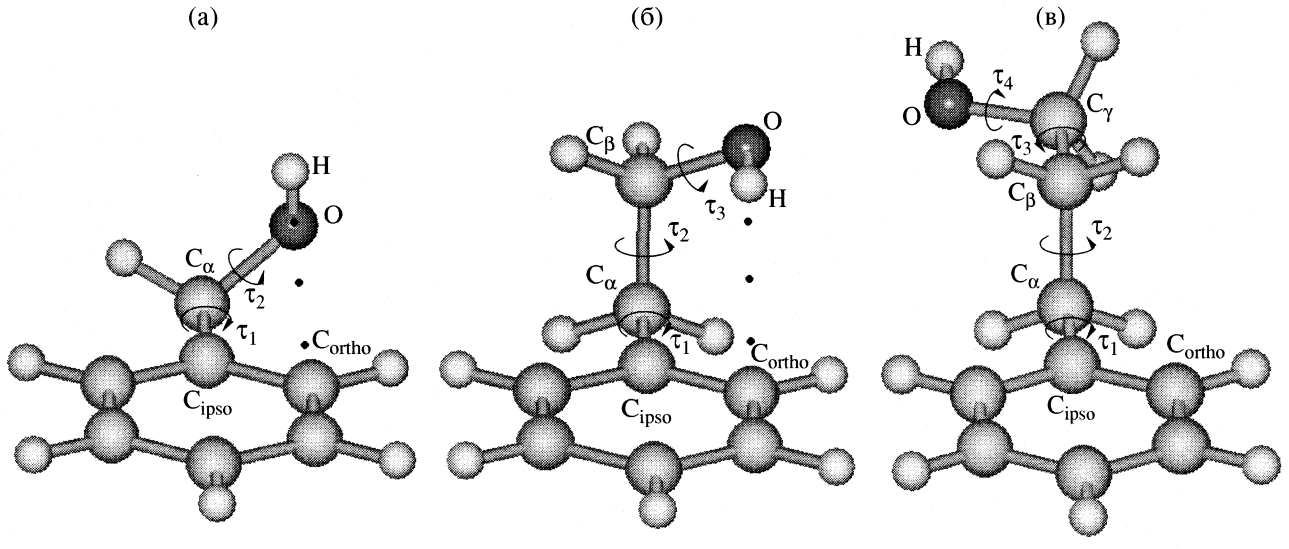


Рис. 2. Наиболее стабильные конформации безилового спирта (а) [11], 2-фенилэтанола (б) [12, 13] и 3-фенилпропанола (в) [14].

мального барьера вращения, так как для этого нужно изменить угол τ_1 всего на 37°, сохранив τ_2. Этого достаточно для перехода в конформацию, близкую к плоской. Тогда при расстояниях меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов появится возможность образования ММВС с π-электронами ГТС (рис. 1). Прочность такой связи ~10 кДж/моль [5]. Энергия тепловых колебаний kT будет способствовать увеличению доли молекул в плоской конформации.

В молекуле 2-фенилэтанола ВМВС сильнее, чем в бензиловом спирте. Можно предположить, что при увеличении цепи на $-CH_2$-группу, по аналогии с этилбензолом и *н*-пропилбензолом, возрастает и барьер внутреннего вращения. Причем для перехода в плоскую конформацию молекуле 2-фенилэтанола нужно изменить угол τ_1 уже на 90°. Кроме того, у наиболее устойчивой конформации параллельное расположение группы -OH и бензольного кольца, а это затрудняет образование ММВС. Поэтому, несмотря на возрастание Δq до 6.91 кДж/моль, молекула при адсорбции на ГТС сохранит неплоскую конформацию, стабилизированную ВМВС.

Разница в теплотах адсорбции для 3-фенилпропанола составляет 9.24 кДж/моль. В силовом поле ГТС будет находиться смесь плоских и неплоских конформеров. Конформационные переходы будут аналогичны *н*-пропилбензолу. Возможность образования водородной связи с поверхностью есть у молекул с конформациями, близкими к плоским.

Какие-либо данные о предпочтительных конформациях и о наличии ВМВС для ароматических тиолов в литературе нами не найдены. Поэтому возможно объяснение адсорбционного поведения тиолов через рассмотрение стабильных конформаций, допускающих внутримолекулярное взаимодействие (случай со спиртами), и неплоских конформаций с водородом группы –SH, удаленной от бензольного кольца, как в случае с алкилбензолами. У атома водорода в группе (X–H) при замене кислорода на серу снижается способность к дополнительному взаимодействию, приводящему к существенной стабилизации молекулы. Образование напряженного пятичленного цикла в *гош*-конформации с ВМВС в бензилмеркаптане маловероятно по причине близких значений суммы ван-дер-ваальсовых радиусов и расстояния от атома водорода группы –SH до π-электронов бензольного кольца. В молекуле происходит свободное внутреннее вращение по простым связям, и при $r_{H-ГТС} \approx 2$ Å может произойти межмолекулярное взаимодействие с поверхностью.

В 2-фенилэтилмеркаптане ВМВС будет слабее, чем в 2-фенилэтаноле, хотя $r_{H-б.к.}$ меньше. Существенным отличием между этими молекулами является то, что 2-фенилэтилмеркаптан может образовывать ММВС с π-электронами ГТС, так как радиус серы больше, чем у кислорода, и водород группы –SH может расположиться на расстоянии меньшем, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов.

Молекула 3-фенилпропилмеркаптана также имеет возможность образования ММВС с поверхностью ГТС, но, в отличие от 2-фенилэтилмеркаптана, не будет стабилизирована ВМВС из-за напряженности в цепи $-CH_2-CH_2-CH_2-SH$ (по аналогии с 3-фенилпропанолом). Разница в теплотах адсорбции в рассмотренных тиолах больше, чем в соответствующих спиртах, поэтому возможность перехода в плоскую конформацию возрастает.

Таким образом, молекула адсорбата будет стремиться сократить равновесное расстояние между OH-группой (или SH-группой) и поверхностью адсорбента при увеличении числа $-CH_2$ звеньев (в меньшей степени у 2-фенилэтанола, большая часть молекул которого остается стабилизированной ВМВС), а следовательно, при общей поляризуемости молекулы и при небольшом усилении взаимодействия с ГТС принимать наиболее плоскую конформацию. В связи с этим ТХА возрастают относительно величин, рассчитанных для конформаций, стабильных в газовой фазе, не измененных силовым полем ГТС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 263 с.
2. *Eddy C.R., Showell J.S., Zell T.E.* // J. Am. Oil Chemists Soc. 1963. V. 40. P. 92.
3. *Oki M., Iwamura H.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1959. V. 32. P. 1135.
4. *Mons M., Robertson E.G., Snoek L.C., Simons J.P.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 310. P. 423.
5. *Варфоломеева В.В., Терентьев В.А.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 12. С. 1999.
6. *Baker A.W., Bublitz D.E.* // Spectrochim. Acta. 1966. V. 22. № 9. P. 1787.
7. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
8. *Пиментел Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. М.: Мир, 1964. 462 с.
9. *Терентьев В.А.* Термодинамика водородной связи. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1973. 258 с.
10. *Pith J., Horak M.* // Collection Czech. Chem. Commun. 1960. V. 25. P. 1586.
11. *Dessent C.E.H., Geppert W.D., Ullrich S., Muller-Dethlefs K.* // Chem. Phys. Let. 2000. V. 319. P. 375.
12. *Brown R.D., Godfrey P.D.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 5742.

13. *Dickinson J.A., Hockridge M.R., Kroemer R.T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 2622.

14. *Mons M., Robertson E.G., Simons J.P.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104 (7). P. 1430.

15. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.

16. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.

17. *Буряк А.К.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 8. С. 788.

18. *Sun S., Bernstein E.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 5086.

19. *Breen P.J., Warren J.A., Bernstein E.R.* // Ibid. 1987. V. 109. P. 3453.

20. *Seeman J.I., Secor H.V., Breen P.J. et al.* // Ibid. 1989. V. 111. P. 3140.

21. *Van Speybroeck V., Van Neck D., Waroquier M. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 10939.

22. *Mardis K.L., Brune B.J., Vishwanath P. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104 (19). P. 4735.

23. *Sebbar N., Bockhorn H., Bozzelli J.W.* // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. № 10. P. 2233.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1039–1044

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ "ХРОМАТОГРАФИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ"

УДК 54.061,547.334

ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ПОЧВАХ

© 2008 г. И. А. Родин, Д. Н. Москвин, А. Д. Смоленков, О. А. Шпигун

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

E-mail: Smolenkov@analyt.chem.msu.ru

Методами ВЭЖХ и масс-спектрометрии установлены следующие продукты разложения несимметричного диметилгидразина (I) в почвах: диметиламин, диметилгидразон формальдегида, метилгидразин, триметилгидразин, N-нитрозодиметиламин, 1-метил-1,2,4-триазол, диметилгидразид муравьиной кислоты, 1,5,5-триметилформазан, 1-метил-1,6-дигидро-1,2,4,5-тетразин, N,N-диметиламиногуанидин и ряд других. Для максимально достоверной идентификации структуры подтверждены независимыми методами – ГХ–МС, ЯМР (^{1}H и ^{13}C) и УФ-спектроскопии, по временам удерживания и спектральным характеристикам после встречного синтеза предположенных структур. Выявлены продукты разложения I, потенциально способные к образованию исходного I и характеризующиеся высокой миграционной подвижностью в почвах.

Несимметричный диметилгидразин (I) – опаснейший загрязнитель окружающей среды. Данное соединение характеризуется высокой токсичностью, обладает ярко выраженными мутагенными свойствами [1]. Основные источники поступления I в окружающую среду – эксплуатация ракетно-космической техники, в которой I широко применяется в качестве основного компонента эффективного ракетного топлива, а также использование 2,2-диметилгидразида янтарной кислоты – регулятора роста растений, способного гидролизоваться с образованием I. Характерная особенность I – ярко выраженная способность окисляться, что приводит к значительному снижению валового содержания I при его проливах на почву [2]. Тем не менее, существуют данные и о том, что I способен находиться в почве в течение нескольких лет в местах падения ступеней ракет-носителей [3]. Таким образом, важной проблемой, связанной с безопасностью ракетно-космической деятельности, является исследование поведения I в почвах.

Авторы [4–9] не смогли дать полную картину происходящих при химическом окислении I процессов и выявить полный перечень продуктов разложения НДМГ по ряду причин. Обычно идентификацию соединений либо проводили методами исследования (УФ- и ИК-спектроскопия), не способными дать достоверную информацию о структурах образующихся продуктов, либо использовали газовую хроматографию и масс-спектрометрию (ГХ–МС) без предварительной дериватизации. Последний метод имеет ограничения для исследуемых соединений, во-первых, по летучести и термостабильности. Во-вторых, для I существует ряд сильнополярных продуктов окисления. Эти вещества практически не экстрагируемы из водных растворов, тогда как в работах с применением ГХ–МС анализ объектов проводили после экстракции органическими растворителями. В-третьих, идентификацию пиков на ГХ–МС-хроматограммах проводили по коммерческим библиотекам масс-спектров, что не позволило авторам идентифицировать соединения, не представленные в таких библиотеках. По нашему мнению, оптимальным вариантом исследования продуктов окисления НДМГ является метод ВЭЖХ–МС, отличающийся высокой универсальностью детектирования и удобный для анализа высокополярных соединений.

Цель данной работы – исследование химических превращений I в почвах и идентификация продуктов трансформации методом ВЭЖХ–МС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Использовали ВЭЖХ–МС-систему (Shimadzu, Япония), состоящую из ВЭЖХ-насоса LC-10 ADvp, контроллера SCL-10 Avp, дегазатора подвижной фазы DGU-14A, крана-дозатора с объемом петли 20 мкл (Rheodyne, США), а также квадрупольного масс-спектрометрического детектора LCMS-2010A (Shimadzu, Япония), оснащенного источником электрораспылительной ионизации (электроспрей, ESI).

Параметры масс-спектрометра: напряжение в источнике ионизации 4 кВ, температура системы транспортировки и фокусировки ионов 250°C, скорость подачи азота через иглу небулайзера 1.5 л/мин, скорость отдувки газом-осушителем (азотом) 10 л/мин, интервал регистрируемых значений m/z 25–150.

Таблица 1. Извлечение I (мг/л) из почв с использованием экстракции (А) и экстракции со щелочной дистилляцией экстракта (Б)

Экстрагент (1 М раствор)	А	Б
HCl	0.96	37
NaOH	0.49	43
KCl	0.15	31
CH_3COOK	0.07	33

Примечание. Все данные приведены к исходному объему надосадочной жидкости 50 мл.

Для исследования электронных спектров изучаемых соединений использовали жидкостной хроматограф Agilent 1200 (Agilent tech., США), оснащенный детектором на диодной матрице. Регистрацию оптической плотности проводили в диапазоне от 200 до 650 нм. Электрохимическую активность соединений исследовали с использованием системы ВЭЖХ с амперометрическим детектированием, состоящей из насоса (Shimadzu, Япония), насоса LC-10 ADvp, крана-дозатора с объемом петли 20 мкл (Rheodyne, США) и детектора "Цвет–Яуза" ("Химавтоматика", Россия). Для регистрации хроматограмм и спектральных данных применяли программные пакеты LCMS Solution (Shimadzu, Япония), ChemStation (Agilent tech., США) и Экохром (Россия).

Условия ВЭЖХ-измерений. Разделение компонентов проводили на колонке Nucleosil 5 SA (150 × 2.1 мм), диаметр зерна сорбента 5 мкм (Macherey Nagel, Германия). В качестве подвижной фазы применяли аммонийно-ацетатный буфер с концентрацией 100 мМ, добавка 3 об. % ацетонитрила. Скорость потока подвижной фазы составляла 0.2 мл/мин.

Условия ГХ–МС измерений. Использовали газовый хроматограф Agilent 6850 с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5973 N (Agilent tech., США). Измерения проводили в режиме ионизации электронным ударом (70 эВ). Хроматографическое разделение осуществляли на колонке HP INNOWAX (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) с использованием следующих параметров работы прибора: объем вводимой пробы 1 мкл, температура испарителя 150°C, ввод пробы без деления потока. Температурные программы варьировали. Для регистрации хроматограмм и спектральных данных применяли программный пакет ChemStation (Agilent tech., США).

Условия ЯМР-измерений. Спектры ЯМР (^1H и ^{13}C) регистрировали в дейтерированном хлористом метилене с использованием ЯМР-спектрометра Varian Inova 400 NMR (Varian, Нидерланды) с рабочей частотой 400 МГц.

Приготовление водно-почвенных суспензий: 5 г почвы вносили в коническую колбу вместимостью 100 мл, заливали 50 мл раствора I с концентрацией 500 мг/л.

Экстракция I. Для проведения экстракции к водно-почвенной суспензии добавляли навеску реагента либо концентрированную соляную кислоту таким образом, чтобы результирующая концентрация экстрагента в водной фазе суспензии (надосадочной жидкости) составляла 1 моль/л. Время экстракции 1 ч.

Щелочная дистилляция. Водно-почвенную суспензию либо 40 мл экстракта переносили количественно в круглодонную колбу вместимостью 250 мл, вносили 20 г гидроксида натрия, 2 г сульфида натрия и перегоняли в приемник, содержащий 10 мл 0.1 М раствора серной кислоты согласно методике [2]. Конечный объем раствора после дистилляции с учетом разбавления в мерной колбе составлял 100 мл.

Пробоподготовка для ЯМР-исследований. Порции элюата из хроматографической колонки, отвечающие зонам чистых компонентов, упаривали досуха в токе азота при комнатной температуре и перерастворяли в дейтерированном хлористом метилене.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Формы существования I в почвах. Применение экстракции для извлечения I из водно-почвенных суспензий в фазу надосадочной жидкости приводило к изменению содержания определяемого компонента при использовании различных схем пробоподготовки (табл. 1). Использование мягких экстрагентов (солей) характеризовалось извлечением меньших количеств I по сравнению с применением 1 М растворов щелочи и кислоты. В то же время проведение дистилляции экстрактов в щелочной среде приводит к заметному увеличению содержания I вне зависимости от типа экстрагента (табл. 1).

Исследование водной вытяжки из почв, подкисленной после отделения почвы, показало, что увеличение содержания I (c, мг/л) происходит не только в результате дистилляции, но и при добавлении 1 М соляной кислоты, по-видимому, в результате самопроизвольного гидролиза продуктов превращения I (τ – время гидролиза, мин):

τ	5	60	160	1200	3000	4800
c	5	14	15	21	35	45

Наконец, третьим экспериментальным фактом является значительное различие в результатах определения I (c, мг/л) в надосадочных жидкостях суспензий, полученных при разном времени транс-

Таблица 2. Формы I в почвах

Форма	Свойства	Предполагаемая природа
Свободный	извлекается водными (буферными) вытяжками при комнатной температуре	растворенный в почвенном растворе и физически абсорбированный почвенной фазой I
Водорастворимая подвижная связанная	извлекается водными (буферными) вытяжками при комнатной температуре, превращается в исходный I при щелочной дистилляции	продукты разложения I, способные к обратимому гидролизу с образованием исходного вещества
Обратимо связанная с почвенным поглощающим комплексом	выделяется из почвы при использовании щелочной дистилляции	обратимо хемосорбированный I
Необратимо связанная	не выделяется даже при использовании жестких условий пробоподготовки	необратимо хемосорбированный I

формации I (t) и дополнительной стадии пробоподготовки – до (А) и после (Б) дистилляции:

t	1 ч	1 мес
А	420	25
Б	390	205

Для объяснения описанных экспериментальных фактов было предположено существование I в почвах в виде четырех форм (табл. 2). Для адекватной оценки токсичности I в почвах крайне актуально установление вещественного состава наиболее важной из форм – водорастворимой связанной, поскольку регенерация I из нее происходит довольно легко – при изменении pH среды. Кроме того, она характеризуется высокой подвижностью и потенциально обеспечивает миграционный перенос I. Также согласно приведенным выше данным основная часть I в почвах присутствует именно в этой форме, что делает ее ключевой в процессах трансформации I в объектах окружающей среды.

В качестве основного метода исследований выбрана жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием. Она обладает рядом несомненных достоинств:

– универсальность (позволяет проводить разделение и регистрацию любых соединений вне зависимости от особенностей их структуры, в том числе нелетучих и малостабильных);

– высокая информативность (позволяет получать не только информацию о числе компонентов в смеси и их временах удерживания, но и огромный массив данных для установления структуры вещества на основе расшифровки масс-спектров);

– МС-детектор позволяет реконструировать хроматограммы по выделенным ионам, что позволяет найти пики всех компонентов в сложной смеси и обеспечить максимальную селективность;

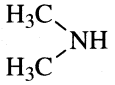
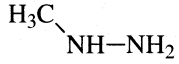
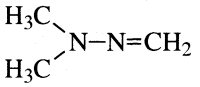
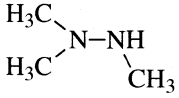
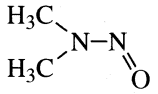
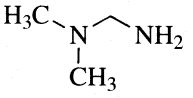
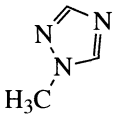
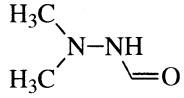
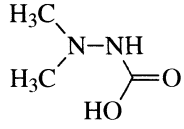
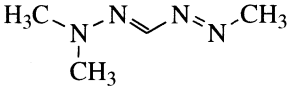
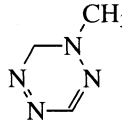
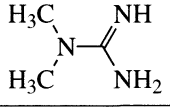
– широкий спектр вариантов хроматографического разделения (ионная хроматография, обращенно-фазовая ВЭЖХ) позволяет добиться разделения максимально схожих соединений и получить неискаженные масс-спектры.

Идентификацию веществ – продуктов трансформации I – выполняли согласно следующей процедуре. Первоначально методом ВЭЖХ–МС исследовали растворы, содержащие продукты разложения I, например, почвенные вытяжки, полученные из образца, зараженного I и подвергавшегося воздействию атмосферного кислорода. На полученной хроматограмме выбирали пики, обладающие максимальной интенсивностью, относящиеся к продуктам разложения I. Для этого сравнивали образцы зараженной почвы и почвы, используемой в качестве холостой пробы (почвы того же типа, не подвергавшейся заражению I, но хранившейся в тех же условиях, что и зараженная, то же число дней). Для выбранных пиков изучали масс-спектры.

Поскольку структура масс-спектров веществ с низкой молекулярной массой, полученных с использованием электрораспылительной ионизации достаточно проста, выделяли пики, отвечающие протонированным молекулярным ионам, и пики фрагментных ионов. Из полученных данных на основе изотопного расщепления, азотного правила и правил формальной валентности находили молекулярную формулу идентифицируемого компонента. Далее, используя данные о фрагментации исследуемого вещества на основе закономерностей распада веществ в условиях электроспрея, получали вероятную структурную формулу (формулы) идентифицируемого компонента.

Дополнительным шагом по идентификации структур было установление их электрохимической активности. Известно [10], что использование амперометрического детектирования при потенциале электрода 1.3 В позволяет с высокой селективностью регистрировать вещества с гидразиновым фрагментом N–N в структуре. При сравнении хро-

Таблица 3. Свойства и структуры идентифицированных продуктов разложения I

№	Вещество	Структура	*M*, г/моль	Формула	ESI(+), *m/z*	χ (E_{ox} = = +1.3 В)	λ_{max}, нм
1	Диметиламин		45	C_2NH_7	46 (MH^+)	нет	–
2	Метилгидразин		46	CN_2H_6	47 (MH^+)	да	–
3	Диметилгидразон формальдегида		72	$C_3N_2H_8$	73 (MH^+)	да	238
4	Триметилгидразин		74	$C_3N_2H_{10}$	75 (MH^+)	да	–
5	N-Нитрозодиметиламин		74	$C_2N_2H_6O$	75 (MH^+), 44 ($(CH_3)_2N^+$)	нет	230
6	N,N-Диметилметилендиамин		74	$C_3N_2H_{10}$	75 (MH^+), 58 ($(CH_3)_2N{=}CH_2^+$)	нет	–
7	1-Метил-1,2,4-триазол		83	$C_3N_3H_5$	84 (MH^+)	нет	240
8	Диметилгидразид муравьиной кислоты		88	$C_3N_2H_8O$	89 (MH^+), 44 ($(CH_3)_2N^+$)	да	210
9	N,N-Диметилгидразинкарбоновая кислота		104	$C_3N_2H_8O_2$	105 (MH^+), 146 ($[MH \cdot CH_3CN]^+$)	да	–
10	1,5,5-Триметилформазан		114	$C_4N_4H_{10}$	115 (MH^+)	да	230, 340
11	1-Метил-1,6-дигидро-1,2,4,5-тетразин		98	$C_3H_6N_4$	98 (MH^+)	да	238 330 420
12	N,N-Диметиламиногуанидин		87	$C_3N_3H_9$	88 (MH^+) 71 (MH^+/NH_3)	нет	218

Примечание. Структура соединений 6 и 9 к настоящему времени является предположительной (не подтверждена ни методом ЯМР, ни встречным синтезом); *M* – молекулярная масса, χ – электроактивность.

матограмм, полученных с использованием амперометрического и масс-спектрометрического детекторов, удалось установить, какие из присутствующих в смеси веществ электроактивны, т.е. содержат в своей структуре гидразиновые фрагменты (табл. 3).

Применение диодно-матричного детектора с возможностью регистрации спектра поглощения в УФ- и видимой областях для интересующих нас компонентов позволило установить максимумы поглощения для исследуемых веществ и таким образом обнаружить наличие кратных связей, со-

Таблица 4. Спектральные свойства идентифицированных веществ 7, 8, 10, 11 (см. табл. 3)

Вещество	ЯМР ^{1}H		ЯМР ^{13}C		*m/z* (ГХ–МС)
	δ, м.д.	отнесение	δ, м.д.	отнесение	
7	3.76	3 H, CH_3	35.9	CH_3	83, 56, 40, 28
	7.75	1 H, CH	145.5	CH	
	7.92	1 H, CH	151.7	CH	
8	2.54	3 H, CH_3	47.3	CH_3	88, 59, 43, 42, 30, 15
	2.57	3 H, CH_3	48.8	CH_3	
	7.78	1 H, NH	167.2	COH	
	8.22	1 H, COH			
10	3.11	6 H, $(CH_3)_2N$	43.1	CH_3N	114, 71, 44, 42, 18, 15
	3.81	3 H, CH_3N	56.2	$(CH_3)_2N$	
	7.75	1 H, CH	143.5	CH	
11	3.36	3 H, CH_3N	42.4	CH_3N	–
	4.07	2 H, CH_2	70.2	CH_2	
	8.44	1 H, CH	141.9	CH	

Примечание. Соединение 11 – термически нестабильно, разлагается в испарителе газового хроматографа. В спектрах ЯМР ^{1}H все указанные сигналы – синглеты.

пряженных кратных связей и ароматических фрагментов в структуре исследуемых веществ. Так, поглощение в области 200–220 нм характерно для связи C=O, в области 220–240 нм – для связей C=N, а поглощение в районе 300–350 нм может свидетельствовать о наличии сопряжения двойных связей. Отсутствие поглощения в диапазоне 215–400 нм может считаться достаточным аргументом в пользу отсутствия в структуре кратных связей углерод – элемент (в данном случае азот или кислород). В табл. 3 приведены данные о поглощении исследуемых веществ в УФ- и видимой областях спектра. Исходя из полученных данных для исследуемых продуктов окисления, были предложены структуры, приведенные в табл. 3.

Для достоверной идентификации структур и получения дополнительной информации при наличии затруднений установления сложных структур проводили выделение отдельных веществ с использованием полупрепаративного варианта ВЭЖХ. Выделенные методом ВЭЖХ фракции изучали методами ГХ–МС, ЯМР-спектрометрии. В табл. 4 приведены данные о спектральных свойствах исследованных веществ. Для подтверждения структур веществ, приведенных в табл. 3, использовали коммерчески доступные стандарты (1, 2, 5, 7, 12) или вещества, синтезированные нами по литературным методикам (3, 4 – [11], 8 – [12]), 10 – [13]). Для всех веществ, структуры которых подтверждались с использованием синтетических стандартов, хромотографические и спектральные свойства характеризовались хорошим совпадением.

Установление природы водорастворимой связанной формы I. Критерием отнесения продукта трансформации I к водорастворимой связанной форме служило наличие в структуре вещества I фрагмента I, а также способность превращения данного вещества с образованием исходного I. Для окончательного отнесения продуктов разложения I сравнивали хроматограммы почвенных вытяжек, полученных до отгонки и после нее. В табл. 5 приведено сравнение высот хроматографических пиков на хроматограммах раствора модельной смеси компонентов до и после отгонки. В результате из установленных продуктов трансформации I к компонентам водорастворимой химически связанной формы I были от-

Таблица 5. Данные хроматографического анализа растворов модельной смеси (H_1 – площадь пика на хроматограмме до дистилляции образца, H_2 – после дистилляции образца)

Вещество	H_1	H_2
1	600000	600000
I	350000	800000
3	1100000	0
7	1600000	1500000
8	1200000	0
10	250000	0

Примечание. В соединениях 3, 8, 10 присутствуют фрагменты I. Данные соединения относятся к подвижной связанной форме I.

несены диметилгидразид муравьиной кислоты [14], 1,5,5-триметилформазан, диметилгидразон формальдегида, а также компонент с отношением $m/z = 105$, которому была приписана структура диметилгидразокарбоновой кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ghoudhary G., Hansen H.* // Chemosphere. 1998. V. 37. P. 801.
2. *Smolenkov A.D., Krechetov P.P., Pirogov A.V. et al.* // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2005. V. 85. P. 1089.
3. *Касимов В.С., Гребенюк В.Б., Королева Т.В., Проскуряков Ю.В.* // Почвоведение. 1994. № 9. С. 110.
4. *Mitch W., Sharp O., Trussel R. et al.* // Envir. Engin. Science. 2003. V. 20. P. 389.
5. *Pestunova O., Elizarova G., Ismagilov Z. et al.* // Catalysis Today. 2002. V. 75. P. 219.
6. *Ismagilov Z., Kerzhentsev M., Ismagilov V. et al.* // Ibid. 2002. V. 75. P. 277.
7. *Mathur M., Sisler H.* // Inorg. Chem. 1981. V. 20. P. 426.
8. *Буряк А.К., Татаурова О.Г., Ульянов А.В.* // Масс-спектрометрия. 2004. Т. 1. № 2. С. 147.
9. *Makhotkina O.A., Kuznetsova E.V., Preis S.V.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2006. V. 68. P. 85.
10. *Smolenkov A.D., Pirogov A.V., Shpigun O.A.* // Analyt. Sci. 2001. V. 17. P. 1769.
11. *Class J.B., Aston J.G., Oakwood T.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 2937.
12. *Beltrami R., Bissell E.* // Ibid. 1956. V. 78. P. 2467.
13. *Boehm J.R., Balch A.L., Bizot K.F., Enemark J.H.* // Ibid. 1975. V. 97. P. 501.
14. *Smolenkov A.D., Rodin I.A., Shpak A.V., Shpigun O.A.* // Intern. J. Environ. Anal. Chem. 2007. V. 87. P. 351.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1045–1048

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ "ХРОМАТОГРАФИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ"

УДК 541.64

СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В БИОПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТАХ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

© 2008 г. Т. В. Смотрина*,**, А. К. Смирнов**, Т. В. Попова**, Н. В. Щеглова**

*Марийский государственный технический университет, Йошкар-Ола

E-mail: nmr@marstu.mari.ru

**Марийский государственный университет, Йошкар-Ола

Методами ЯМР, адсорбции и сравнительным изучено влияние воды на релаксационные процессы в полисахаридах. Показано, что релаксационный переход стеклования в полисахаридах, происходящий при образовании адсорбционного слоя толщиной около двух молекул воды, вносит наибольший вклад в процессы спин-решеточной релаксации в системе полимер – вода.

Природные полисахариды – целлюлоза, хитин, а также продукт деацетилирования хитина – хитозан содержат несколько функциональных групп – гидроксильные, карбинольные, амино-, ацетамидные группы и кислородные мостики, наличие которых обусловливает комплексообразующие, ионообменные и адсорбционные свойства этих полимеров и, следовательно, определяет возможность их использования для адсорбционной очистки сточных вод, при хроматографическом разделении смесей, в качестве специфических лигандов и др. [1]. Одним из ключевых вопросов создания высокоэффективных адсорбентов на основе полимеров является оценка релаксационного состояния макромолекул и количества активных центров, поскольку именно эти показатели определяют потребительские свойства готового материала.

При адсорбции из растворов на поверхности твердого тела сорбируются молекулы как растворенного вещества, так и растворителя. Под влиянием последних возможны изменения структурных характеристик полимерного сорбента, что необходимо учитывать при изучении сорбционных процессов. Литературные данные о сорбции воды и ее паров хитозановыми сорбентами в отличие от таковых для целлюлозных материалов немногочисленны [2–6].

Сорбция воды целлюлозой и хитозаном, относящимися к классу гидрофильных набухающих полимеров с неравновесной аморфно-кристаллической структурой, является сложным процессом, механизм которого до настоящего времени окончательно не выяснен. Поэтому для изучения влияния воды на состояние полисахаридных сорбентов наряду с сорбционным методом в его статическом варианте нами использовался метод импульсного ядерного магнитного резонанса (ЯМР), чувствительного к характеристикам различных видов молекулярных движений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали древесную порошковую целлюлозу с $M = 1.1 \times 10^5$ (Ц) и хитозан из панцирей крабов со степенью дезацетилирования 0.86 и $M = 3.5 \times 10^5$ (Х). Содержание золы в исходных полисахаридах не превышало 0.15%. Перед измерениями образцы высушивали при 110°C до постоянной массы. Насыщение образцов водой из паровой фазы осуществляли в эксикаторах, в которых поддерживали определенные значения относительной влажности.

Дейтерирование сухих образцов проводили в избытке жидкой тяжелой воды (содержание оксида дейтерия 99.9 %) при комнатной температуре (20 ± 1°C) с многократной сменой порций D_2O, после чего избыток воды удаляли, а образцы высушивали сначала в вакууме при комнатной температуре, а затем в термостате (при 110°C). Схематично реакции изотопного обмена (дейтерообмена) можно представить следующим образом:

$$\text{R-OH} + D_2O \text{ (или HDO)} \longleftrightarrow$$

$$\longleftrightarrow \text{R-OD} + \text{HDO (или } H_2O),$$

$$\text{R-NH(C(O)CH}_3) + D_2O \text{ (или HDO)} \longleftrightarrow$$

$$\longleftrightarrow \text{R-ND(C(O)CH}_3) + \text{HDO (или } H_2O),$$

$$\text{R-NH}_2 + D_2O \text{ (или 2 HDO)} \longleftrightarrow$$

$$\longleftrightarrow \text{R-ND}_2 + H_2O \text{ (или 2 } H_2O).$$

Дейтерированию подвергаются протоны гидроксильных, ацетамидных и аминогрупп хитозана и гидроксильные группы целлюлозы только в аморфных и дефектных кристаллических областях [6, 7]. Насыщение дейтерированных образцов D_2O из паровой фазы осуществляли в эксикаторе над тяжелой во-

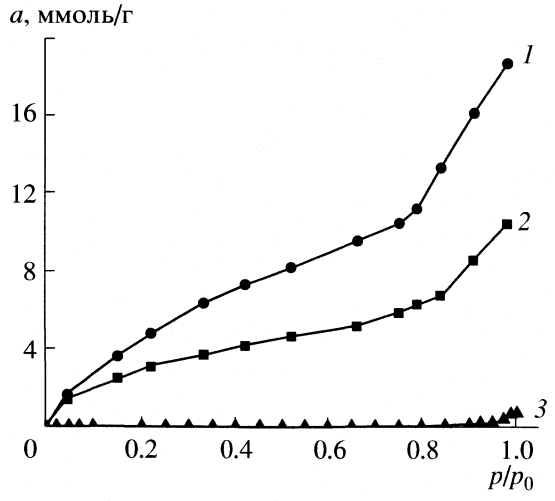


Рис. 1. Изотермы сорбции водяного пара на Х (*1*), Ц (*2*) и графитированной саже "Вулкан–7Н" (*3*) при 20°С.

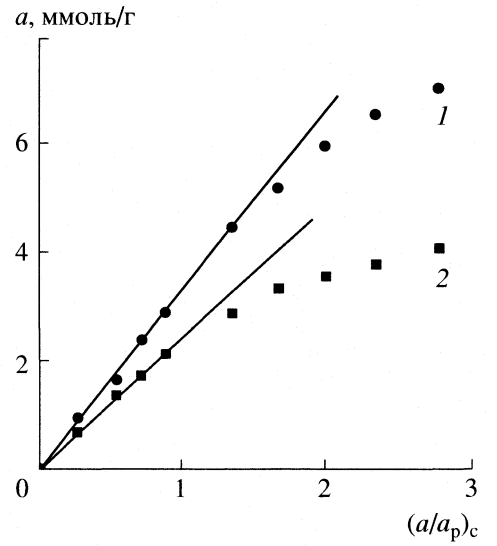


Рис. 2. Сравнительные изотермы сорбции; *1* – Х, *2* – Ц. Пояснения см. в тексте.

дой в течение различных промежутков времени. Влагосодержание образцов определяли весовым методом.

Изотермы адсорбции водяного пара (рис. 1) измеряли изопиестическим методом. Механизм адсорбции молекул воды на начальной стадии сорбции и концентрацию первичных адсорбционных центров (ПАЦ) определяли с помощью сравнительного метода [8]. В этом случае экспериментальные данные представляют в координатах $(a/a_p)_c - a$, где a – адсорбция, ммоль/г; $(a/a_p)_c$ – относительная величина адсорбции на графитированной саже "Вулкан", a_p – концентрация ПАЦ. Сравнительные изотермы сорбции для Х и Ц приведены на рис. 2. Если в области малых заполнений на сравнительном графике, построенном в координатах $(a/a_p)_c - a$, получается прямая, выходящая из начала координат, то для исследуемого образца полимера и сажи характерен один и тот же механизм формирования изолированных кластеров из молекул воды. Тангенс угла наклона этой прямой позволяет рассчитать концентрацию ПАЦ в полимерном сорбенте (a_0, ммоль/г). Слияние кластеров с образованием сплошной двумерной пленки сорбата проявляется через отклонение зависимости от прямой линии вниз.

Параметры ЯМР измеряли на импульсном релаксометре с частотой резонанса на протонах 37 МГц. Для выяснения влияния воды на структуру и релаксационные свойства сорбентов исследовали процессы спин-решеточной релаксации (СРР) в образцах Х и Ц в зависимости от содержания в них H_2O и D_2O. Времена СРР (T_1) определяли по кривой восстановления продольной ядерной намагниченности после воздействия на систему последовательности радиочастотных импульсов 180° – τ – 90° [9, 10]. Зависимости T_1 протонной намагниченности в Х и Ц от содержания H_2O и D_2O приведены на рис. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 1, изотермы сорбции водяного пара имеют типичный для гидрофильных сорбентов вид. Адсорбция водяного пара на хитозане превышает соответствующую величину для целлюлозы, однако механизм сорбции для этих материалов может быть подобным. Изотермы сорбции, представленные в координатах $(a/a_p)_c - a$ (рис. 2), до p/p_0 0.20–0.25 линейны и выходят из начала координат, т.е. имеет место независимый рост кластеров воды вокруг ПАЦ. Значения a_0, рассчитанные по тангенсу угла наклона прямой к оси абцисс, составляют 3.19 и 2.45 ммоль/г для Х и Ц соответственно; слияние кластеров происходит уже при заполнениях соответственно 1.4 и 1 молекул на центр, что соответствует в обоих случаях образованию "монослоя", так как величина адсорбции при этих заполнениях отвечает константе уравнения БЭТ $a \cong a_m$ [11] (значения a_m составляют 4.42 и 2.47 ммоль/г для хитозана и целлюлозы соответственно).

Таким образом, применение сравнительного метода показало, что механизм сорбции воды хитозаном и целлюлозой идентичен, несмотря на различия в их сорбционной способности.

Известно, что восстановление продольной намагниченности за счет СРР в застеклованных полисахаридах протекает, главным образом, с участием подвижных функциональных заместителей и структурных дефектов, на которых в большей мере происходит рассеяние энергии спиновой си-

стемы. Для сухих Ц и Х значения T_1 различаются в ~2 раза (0.520 и 0.240 с для Ц и Х соответственно), что обусловлено меньшей структурной упорядоченностью хитозана и наличием дополнительных боковых заместителей ($-NH_2$- и $-NHCOCH_3$-группы), являющихся релаксационно-активными центрами [6]. На зависимостях T_1 от влагосодержания Х и Ц (рис. 3, кривые *1*) наблюдается минимум (релаксационный переход), что свидетельствует о появлении в процессе сорбции дополнительных каналов ядерной магнитной релаксации, связанных с развитием новых типов молекулярных движений. Указанный переход может быть обусловлен двумя механизмами: релаксацией матрицы полисахарида через фазу сорбированой воды (условие быстрого обмена намагниченностью между протонами ПАЦ и сорбата [10]) и развитием сегментальной подвижности макромолекул, обусловленной расстекловыванием аморфной фазы полимера в присутствии пластификатора.

Чтобы выяснить, какой из механизмов вносит наибольший вклад в процессы СРР протонной намагниченности в системе полисахарид – вода, был проведен сравнительный анализ зависимостей T_1 от величины сорбции H_2O и D_2O для исходных и дейтерированных полисахаридов соответственно. При сорбции молекул тяжелой воды дейтерированными образцами канал релаксации матрицы полимера, опосредованный молекулами сорбированной воды, оказывается блокированным, так как релаксационно-активные центры (доступные функциональные группы и молекулы сорбата) не содержат протонов. Следовательно, превалирующий вклад в процессы СРР начинают вносить протоны, непосредственно связанные с атомами углерода мономерных звеньев в неупорядоченных участках, а снижение T_1 и последующий релаксационный переход (рис. 3, кривые *2*) могут быть обусловлены только пластификацией макромолекул.

Экспериментально определяемый параметр $\delta = dT_{\text{расстекл}}/dT$ (рис. 3) будет отражать вклад расстекловывания полисахарида в уменьшение значений T_1 при поглощении им молекул воды (в предположении диполь-дипольного механизма релаксации). Для Х и Ц параметр δ составляет 0.88 и 0.64 соответственно, т.е. вклад расстекловывания в процесс СРР преобладает над процессами релаксации матрицы полисахарида через фазу сорбированной воды. В хитозане вода оказывает большее влияние на интенсивность сегментальных движений, что свидетельствует о большей конформационной лабильности его макромолекул.

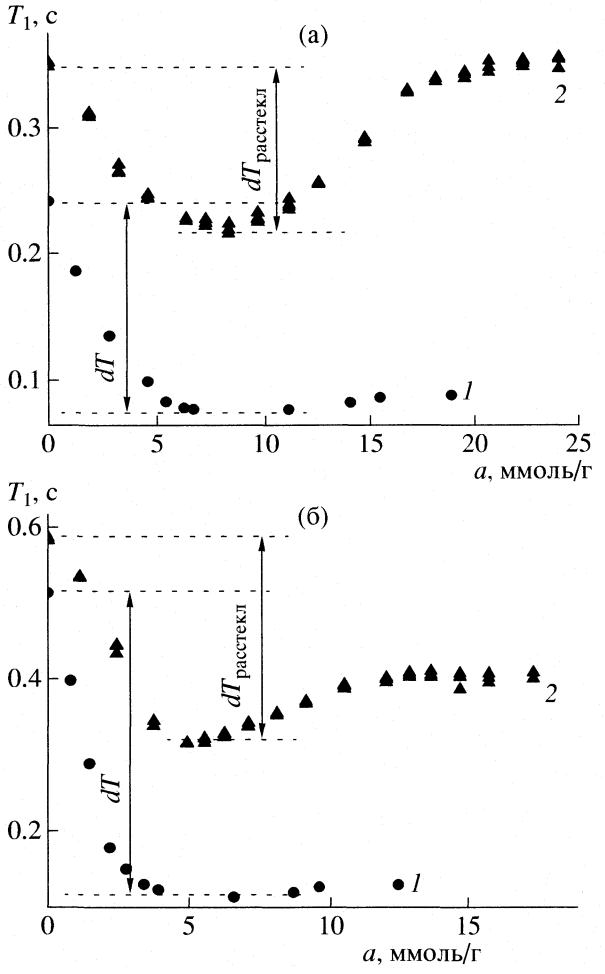


Рис. 3. Зависимости T_1 от влагосодержания; а – Х, б – Ц; *1* – сорбция H_2O исходными Х и Ц; *2* – сорбция D_2O дейтерированными Х и Ц.

Минимум T_1 для Х и Ц наблюдается при a = = 8.67 и 4.94 ммоль/г соответственно, что эквивалентно заполнению второго статистического монослоя ($a \cong 2a_m$), т.е. релаксационный переход стеклования в присутствии воды в полисахаридах происходит при образовании адсорбционного слоя толщиной около двух молекул.

Особенностью наблюдаемых зависимостей $a(D_2O) - T_1$ является некоторая аналогия с зависимостями времен СРР от температуры [12]. Как видно из рис. 4, ветви зависимости $a(D_2O) - T_1$, представленной в полулогарифмических координатах, по обе стороны от минимума хорошо аппроксимируются экспоненциальными функциями, что в теории ЯМР обычно трактуется как экспоненциальный рост времен корреляций подвижности фрагментов макромолекул, т.е. пластификация полимерных систем растворителем и их нагревание приводят к аналогичным эффектам, связанным с увеличением подвижности молекул полимера. Наличие монотонной экспоненциаль-

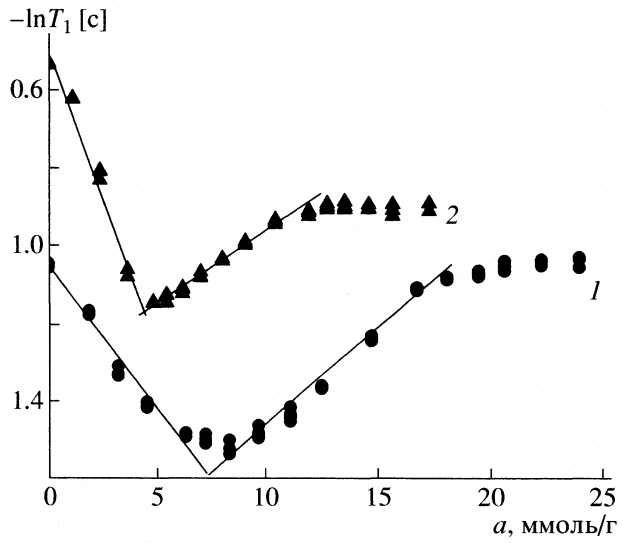


Рис. 4. Зависимости $\ln T_1$ от содержания в Х (*1*) и Ц (*2*) тяжелой воды.

ной зависимости T_1 при влагосодержаниях выше точки минимума свидетельствует об отсутствии существенных изменений, подобных, например, фазовому переходу, в структуре полисахарида под влиянием воды, которые могли бы повлиять на эффективность сорбции веществ из растворов данными адсорбентами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Марий Эл (грант 07-03-96603).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002.
2. *Николаев А.Ф., Прокопов А.А., Шульгина Э.С. и др.* // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. № 1. С. 223.
3. *Zim Z.Y., Wan L.S.C.* // Drug Development and Industrial Pharmacy. 1995. V. 21. № 7. P. 839.
4. *Nogales A., Ezguerra T.A., Rueda D.R. et al.* // Colloid and Polymer Sci. 1997. V. 275. № 5. P 419.
5. *Евмененко Г.А., Алексеев В.Л.* // Высокомолекуляр. соединения. 1997. Т. 39А. № 4. С. 650.
6. *Смотрина Т.В., Смирнов А.К., Вихорева Г.А. и др.* // Химия растительного сырья. 2004. № 3. С. 39.
7. *Гордеев М.Е., Масленников А.С., Иелович М.Я. и др.* // Химия древесины. 1991. № 3. С. 27.
8. *Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 11. С. 1055.
9. *Вашман А.А., Пронин И.С.* Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. М.: Наука, 1979.
10. *Чижик В.И.* Ядерная магнитная релаксация. Л.: Изд-во ЛГУ, 1991.
11. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999.
12. *Федотов В.Д., Шнайдер Х.* Структура и динамика полимеров: Исследования методом ЯМР. М.: Наука, 1992.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1049–1053

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ "ХРОМАТОГРАФИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ"

УДК 543.544.6

ПРИМЕНЕНИЕ ДВУХКОЛОНОЧНОЙ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2008 г. Н. В. Щеглова, Т. В. Попова

Марийский государственный университет, Йошкар-Ола

E-mail: tvpopova@marsu.ru

Двухколоночная ионная хроматография с кондуктометрическим детектированием применена для изучения процессов комплексообразования на примере реакций взаимодействия ионов Cu(II), Ni(II), Co(II) и Pb(II) с этилендиаминтетрауксусной кислотой в водном растворе. Ионохроматографические параметры удерживания комплексных анионов при варьировании концентрации и pH карбонатного элюента использованы для определения заряда и состава комплексных частиц. Установлено, что при изменении кислотности пробы происходит изменение высот хроматографических пиков депротонированных анионов хелатов, связанное с изменением состава комплексных анионов. Предложен метод расчета количественных характеристик реакций комплексообразования и констант устойчивости депротонированных хелатов с использованием ионохроматографических параметров.

В настоящее время наука располагает большим арсеналом физических и физико-химических методов исследования равновесных систем, в том числе и реакций комплексообразования [1–3]. Изучение равновесий с участием комплексных ионов в водных растворах всегда осложняется различными конкурирующими реакциями кислотно-основного и гидролитического характера, приводящими к образованию протонированных, смешанолигандных и полиядерных комплексных ионов, что, несомненно, создает трудности для однозначной оценки состава, кинетической и термодинамической устойчивости искомых комплексных частиц [4]. Ионная хроматография, удачно сочетающая селективное разделение соединений ионного характера и их чувствительное определение, может не только пополнить список методов изучения равновесных систем в координационной химии, но и успешно конкурировать и эффективно дополнять эти методы изучением комплексообразующих систем в тех условиях, в которых другие методы использоваться не могут. Например, высокая чувствительность метода ионной хроматографии позволяет применять растворы с низким содержанием веществ, что обеспечивает сохранение их гомогенности даже в сильно щелочных средах. Поэтому ионная хроматография становится незаменимой при изучении систем, содержащих катионы металлов, способные легко гидролизоваться в водных растворах [5].

В данной работе показано применение метода двухколоночной ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием для изучения равновесных реакций образования этилендиаминтетраацетных комплексов некоторых металлов в водных растворах. Выбранные реакции комлексообразования катионов Cu(II), Ni(II), Co(II) и Pb(II) с анионами этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, H_4Y) хорошо изучены и подробно представлены в литературе [6], однако методы, которыми изучались эти реакции, нельзя назвать избирательными к одному выделяемому процессу. Любая система, в которой происходит комплексообразование в растворе, представляется поликомпонентной со множеством конкурирующих равновесных реакций. Экспериментально измеряемые свойства таких систем, как правило, являются аддитивными характеристиками нескольких равновесных комплексных частиц, что связано с невозможностью их разделения в водном растворе. Этим, по всей вероятности, обусловлено иногда существенное различие величин констант устойчивости, приводимых в литературе для одного и того же комплекса (таблица). Метод ионной хроматографии позволяет отделить на сорбенте комплексный ион строго определенного состава, для которого и рассчитывается термодинамическая константа устойчивости.

Логарифмы констант устойчивости ЭДТА-комплексов

Комплексный ион	$\lg\beta$	$\lg\beta$ [6]
$[PbY]^{2-}$	17.37	15.19–18.04
$[CoY]^{2-}$	16.68	15.71–16.5
$[NiY]^{2-}$	17.56	17.50–20.33
$[CuY]^{2-}$	18.21	17.28–19.19

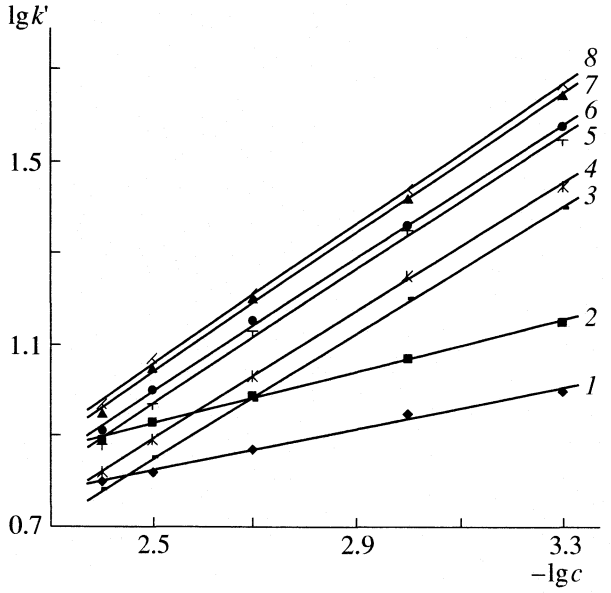


Рис. 1. Зависимости удерживания неорганических анионов и анионов ЭДТА-комплексов от концентрации элюента. Колонка 3 × 100 мм, Separon Hema S_{1000} LQ; элюент Na_2CO_3, скорость подачи 1мл/мин; кондуктометрическое детектирование; *1* – Cl^-, *2* – NO_3^-, *3* – $[CoY]^{2-}$, *4* – $[PbY]^{2-}$, *5* – $[NiY]^{2-}$, *6* – SO_4^{2-}, *7* – $[CuY]^{2-}$, *8* – H_2Y^{2-}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ионный хроматограф "Цвет-3006" (НПО "Химавтоматика", Россия) с кондуктометрическим детектором, стеклянные и металлические колонки 3 × 50 и 3 × 100 мм. Объем пробы 100 мкл. В качестве неподвижной фазы применяли анионообменник низкой емкости Separon HEMA S_{1000} LQ (Tessek, Чехия). Подавление фонового сигнала подвижной фазы проводили с использованием колонки 3 × 250 мм, заполненной катионообменником КРС-8П в H^+-форме. В качестве подвижных фаз для двухколоночного варианта ионной хроматографии использовали растворы карбоната натрия, полученные растворением точных навесок соли квалификации "х.ч.". Кислотность растворов контролировали на pH-метре "И-160" со стеклянным электродом (РУП "ГЗИП", Беларусь). Стандартные растворы ацетатов меди(II), никеля(II), кобальта(II) свинца(II) с концентрацией 0.01 моль/л готовили растворением точных навесок соответствующих солей квалификации "х.ч." в деионизованной воде. Раствор двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты готовили из фиксанала (Germed, Германия). Рабочие растворы получали разбавлением исходных непосредственно перед применением.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе реакций комплексообразования происходит изменение различных свойств растворов, что можно зарегистрировать экспериментально и использовать для получения информации об образовании и устойчивости комплексных ионов определенного состава. Выбор метода изучения реакций комплексообразования, несомненно, должен обеспечивать количественную связь между комплексообразованием и измеряемым свойством. Ионная хроматография вполне удовлетворяет этому условию, поскольку в основе метода лежит линейная зависимость высоты или площади хроматографического пика от концентрации ионов в растворе. Параметры удерживания, характеризующие взаимодействие сорбат–сорбент, в ионной хроматографии зависят от размера и величины заряда исследуемых ионов, и изменение коэффициентов емкости при варьировании состава подвижной фазы позволяет однозначно идентифицировать состав комплексных ионов, образующихся в определенных условиях.

В процессе оптимизации условий разделения неорганических анионов и анионов этилендиаминтетраацетатных комплексов было установлено, что при увеличении содержания карбоната натрия в подвижной фазе происходит уменьшение параметров удерживания исследуемых анионов. При использовании разделяющей колонки 3 × 100 мм и скорости потока подвижной фазы 1 мл/мин содержание карбоната натрия изменяли в интервале от 0.5 до 4.0 ммоль/л, что определялось эффективным элюированием сильно удерживаемых анионных комплексов металлов за приемлемое время. Линейность логарифмических зависимостей удерживания неорганических анионов и анионных комплексов на применяемом сорбенте от концентрации элюента свидетельствует о преобладании ионообменного механизма разделения (рис. 1). Наименьшее изменение времен удерживания характерно для однозарядных неорганических анионов, а удерживание многозарядных анионов с повышением концентрации элюента (c) уменьшается значительно интенсивнее. Из сопоставления тангенсов угла наклона зависимости $\lg k' = f(-\lg c)$ для ЭДТА-комплексов с аналогичной величиной, характеризующей двух- и однозарядные неорганические анионы, оказалось возможным сделать вывод о величине заряда комплексных анионов. Показано, что для всех использованных комплексонатов характер этой зависимости соответствует закономерности удерживания для двухзарядных сульфат-ионов.

Величину заряда анионов хелатов определяли и по результатам изучения влияния pH подвижной фазы на удерживание анионов и анионных комплексов с ЭДТА (рис. 2). Для варьирования pH подвижной фазы использовали раствор, содержа-

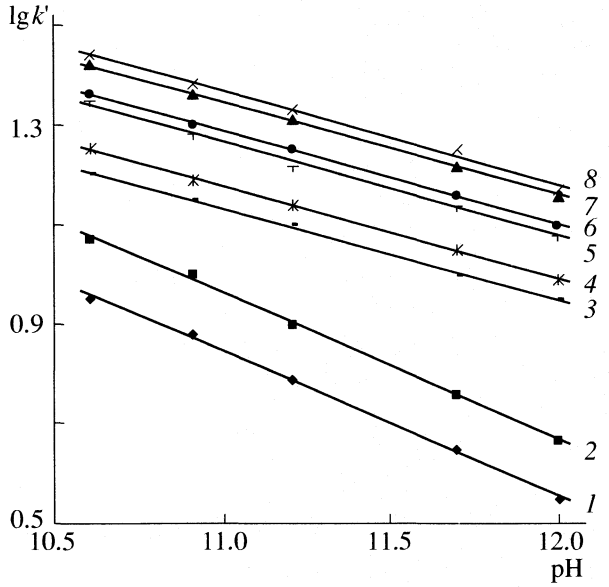


Рис. 2. Зависимости удерживания неорганических анионов и анионов ЭДТА-комплексов от pH элюента; условия и обозначения: см. рис. 1.

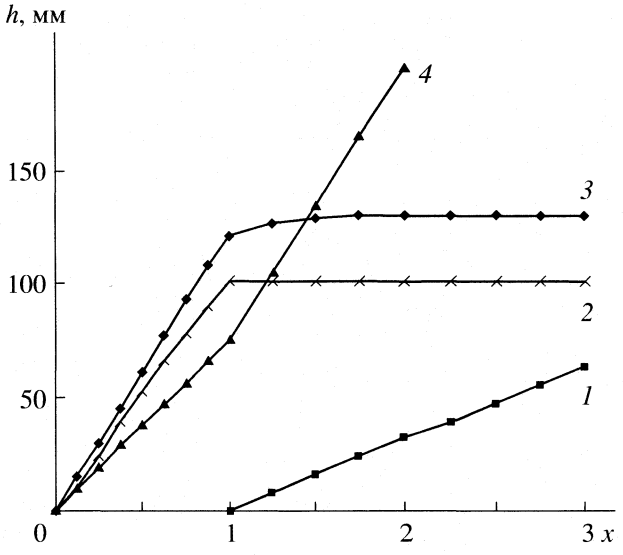


Рис. 3. Зависимости высоты хроматографических пиков от соотношения концентраций ионов металла и лиганда (1 : x) в пробе. Колонка 3 × 100 мм, Separon Hema S_{1000} LQ; элюент 1 мМ Na_2CO_3, скорость подачи 1 мл/мин; кондуктометрическое детектирование; *1* – H_2Y^{2-}, *2* – Ni^{2+}, *3* – Pb^{2+}, *4* – Cu^{2+}.

щий 1 мМ Na_2CO_3. Выбор концентрации раствора карбоната натрия связан с минимальным значением pH карбонатных растворов (10.58) и элюированием таких сильно удерживаемых анионов, как ЭДТА-комплексы металлов. Интервал значений pH элюента определяется как значением pH карбонатного элюента, так и стабильностью функционализированной поверхности сорбентов на полимерной основе (pH < 12). Увеличение pH раствора подвижной фазы приводит к уменьшению времени удерживания определяемых ионов, что объясняется уменьшением гидролиза карбонат-иона и, следовательно, смещением кислотно-основного равновесия в подвижной фазе в сторону образования анионов с большим отрицательным зарядом и более высокой элюирующей силой. Кроме того, введение в раствор подвижной фазы гидроксогрупп, способных вытеснять разделяемые анионы из разделяющей колонки, также приводит к повышению десорбирующей способности смешанного элюента и дополнительному увеличению элюирующей силы подвижной фазы. Изменение коэффициентов емкости анионов комплексонатов и неорганических анионов при варьировании pH элюента происходит также в соответствии с величиной заряда частиц.

Установлено, что хроматографические параметры, характеризующие содержание исследуемых веществ в растворе, можно использовать для определения мольного соотношения металл : лиганд в координационной сфере комплексонатов. Стехиометрию основных компонентов в составе комплексных ионов устанавливали по изменению высот хроматографических пиков анионов хелата и комплексных анионов при варьировании их содержания в пробе, вводимой в хроматографическую систему. В этом случае вид зависимости изменения ионохроматографического параметра от состава пробы определяется эффективностью разделения комплексных ионов и анионов хелатообразующего реагента, не координированных ионами металлов (рис. 3). В системах, содержащих ионы Pb(II), Co(II), Ni(II), при постоянстве концентрации ионов металла происходит разделение компонентов пробы, и с повышением содержания лиганда наблюдается увеличение высоты хроматографических пиков, соответствующих комплексным ионам до соотношения 1:1. Последующее увеличение концентрации лиганда в пробе не приводит к изменению высоты пика аниона хелата, и на хроматограммах появляются возрастающие по высоте пики анионов ЭДТА.

В случае меди(II), когда несвязанные комплексообразованием анионы лиганда характеризуются теми же параметрами удерживания, что и анионы комплексоната, на хроматограммах наблюдается увеличение хроматографических пиков и при соотношении металл : лиганд большем, чем 1 : 1. Тем не менее, эквивалентная электропроводность протонированных анионов лиганда в водных растворах отличается от таковой для комплексных анионов, поэтому изменение аналитического сигнала с увеличением концентрации ионов комплексообразующего реагента в раство-

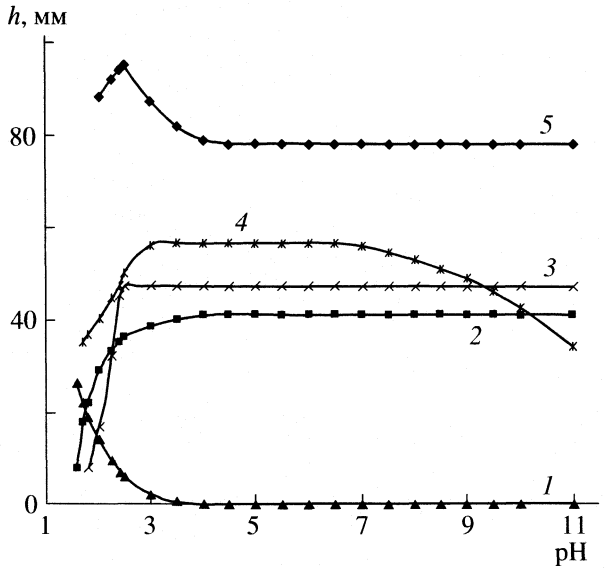


Рис. 4. Зависимости высоты хроматографических пиков анионов комплексов от pH пробы. Колонка 3 × × 100 мм, Separon Hema S_{1000} LQ; элюент 1.5 мМ Na_2CO_3, скорость подачи элюента 1 мл/мин; кондуктометрическое детектирование. Концентрация ионов 0.2×10^{-3} моль/л; *1* – H_2Y^{2-}, *2* – $[PbY]^{2-}$, *3* – $[NiY]^{2-}$, *4* – $[CoY]^{2-}$, *5* – $[CuY]^{2-}$.

ре происходит более интенсивно, что дает возможность установить соотношение компонентов во внутренней сфере комплексного аниона.

Состав координационной сферы всех исследованных хелатов, что определено по характеристикам хроматографических пиков, соответствует формуле $[MeY]^{2-}$. Во всех проведенных ионохроматографических исследованиях не наблюдалось изменения ширины пиков, что оправдывает использование высот пиков в качестве хроматографических параметров для характеристики равновесных процессов с участием комплексных ионов.

Реакция среды, а именно pH раствора, являясь одним из определяющих факторов в равновесиях реакций комплексообразования, позволяет регулировать процессы формирования определенных комплексных частиц, изменяя влияние конкурирующих реакций. Поскольку в процессе хроматографирования удается отделить индивидуальные комплексные ионы от других компонентов раствора и оценить их устойчивость, то необходимо изучить влияние pH пробы на параметры хроматографических пиков анионов хелатов. Установлено, что при увеличении кислотности пробы, содержащей ионы металлов и ЭДТА в эквимолярных количествах, наблюдается изменение высот пиков анионов комплексонатов. Такое поведение комплексных ионов связано с процессами протонирования лиганда в кислых средах и образованием в растворах протонированных хелатов металлов, отличающихся от депротонированных комплексных частиц величиной заряда и неудерживаемых на применяемом анионообменнике. Полученные экспериментальные зависимости высот хроматографических пиков анионов хелатов от кислотности пробы (рис. 4) использовали для расчета количественных характеристик реакций комплексообразования. Учитывая степень протонирования анионов ЭДТА в растворе, состав аниона комплексоната и схему его образования, количественную оценку термодинамической устойчивости хелатов по результатам ионохроматографического эксперимента проводили с использованием следующих соотношений:

$$Me^{2+} + H_nY^{4-n} \longleftrightarrow [MeY]^{2-} + nH^+,$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{[MeL^{2-}][H^+]^n}{[Me^{2+}][H_nL^{n-4}]},$$

$$[MeY^{2-}] = (h_x - h_{\min}),$$

$$[Me^{2+}] = (h_{\max} - h_x)\frac{c(Me^{2+})}{(h_{\max} - h_{\min})},$$

$$[H_nY^{4-n}] = (h_{\max} - h_x)\varphi,$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{(h_x - h_{\min}) \times 10^{-n\text{pH(пробы)}}}{(h_{\max} - h_x)^2\varphi}\frac{(h_{\max} - h_{\min})}{c(Me^{2+})},$$

$$\beta([MeY]^{2-}) = K_{\text{равн}}/\prod_{i=n}^{4} k_i,$$

где $h_{\max}$ и $h_{\min}$ – высоты хроматографических пиков на максимуме и минимуме графической зависимости $h = f(\text{pH(пробы)})$, мм; h_x – высота хроматографического пика, промежуточная между $h_{\max}$ и $h_{\min}$ на графической зависимости $h = f(\text{pH(пробы)})$, мм; φ – мольная доля протонированной формы лиганда в области pH комплексообразования; k_i – ступенчатые константы диссоциации лиганда.

В использованной ионообменной системе не удается разделить анионный комплекс меди(II) и анионы ЭДТА, но по увеличению высот хроматографических пиков при уменьшении pH пробы, обусловленному повышением содержания незакомплексованных анионов лиганда, оказывается возможным установить область pH комплексообразования и оптимальную область pH для депротонированного комплексоната меди(II) в растворе. С использованием ионохроматографических параметров и для таких систем возможно вполне корректно оценить величины констант равновесия реакции комплексообразования и устойчивости образующегося хелата. Константу устойчивости этилендиаминтетраацетата меди(II) рассчитывали

через константу равновесия, которая определяется формулой:

$$K_{\text{равн}} = \frac{(h_{\max} - h_x) \times 10^{n\text{pH(пробы)}}}{(h_x - h_{\min})^2 \varphi} \frac{(h_{\max} - h_{\min})}{c(\text{Me}^{2+})}.$$

Рассчитанные значения логарифмов констант устойчивости этилендиаминтетраацетатных комплексов Cu(II), Ni(II), Co(II) и Pb(II) приведены в таблице.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Марий Эл (грант 07–03–96603).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бек М.* Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973. 359 с.
2. *Бек М., Надьпал И.* Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 413 с.
3. *Россотти Ф., Россотти Х.* Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М.: Мир, 1965. 364 с.
4. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 543 с.
5. *Щеглова Н.В., Попова Т.В.* // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 12. С. 1.
6. Stability Constants Database SCQUERY. Version 1.38. IUPAC and Academic Software SCQUERY, 1993.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1054–1058

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ "ХРОМАТОГРАФИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ"

УДК 541.183.2.648

НАНОКОМПОЗИТНЫЙ ХИТОЗАН-КРЕМНЕЗЕМНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ АЛКАЛОИДОВ

© 2008 г. Б. Д. Кабулов*, Д. Ш. Шакарова*, О. А. Шпигун, С. С. Негматов***

**Научно-технологичекий комплекс "Фан ва тараккиёт" при ТашГТУ, Ташкент*

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

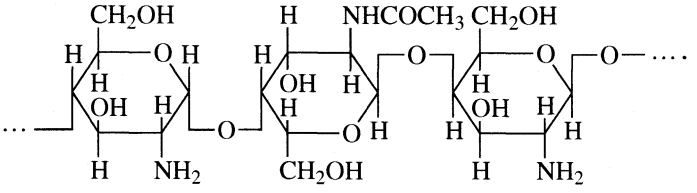
E-mail: kabulov@rambler.ru

Исследована возможность использования нанокомпозитного хитозан-кремнеземного сорбента для тонкослойной хроматографии алкалоида цитизина и ряда его производных, полученных при взаимодействии цитизина с ароматическими альдегидами, содержащими в качестве заместителей функциональные группы – OH, $-OCH_3$ и –Br в различных положениях бензольного кольца. По сравнению с исходным силикагелем на хитозан-кремнеземном сорбенте получено более эффективное разделение цитизина и его производных. Рассмотрен механизм протекания хроматографического процесса на обоих сорбентах при использовании в качестве подвижной фазы системы растворителей, составленной из смеси хлороформ–метанол в объемном соотношении 6:1.

Благодаря возможности одновременного и параллельного разделения нескольких анализируемых проб тонкослойную хроматографию (ТСХ) можно отнести к самому массовому и дешевому методу хроматографирования, используемому как для обнаружения, так и для количественного определения веществ, относящихся к различным классам соединений [1–3].

Метод ТСХ постоянно развивается и совершенствуется. Существенным достижением является то, что для количественного анализа при разделении веществ разработаны денситометры. Производятся высокоэффективные пластины, слои сорбентов которых состоят из пористых частиц размером от 3 до 15 мкм. Используются разнообразные сорбенты, например, силикагель, модифицированный силикагель с различными привитыми алкильными и функциональными группами, оксид алюминия, целлюлоза, полиамиды и др. Различные производные хитозана, адсорбционно или химически закрепленные на силикагеле, успешно применяются в качестве хиральных неподвижных фаз [4, 5].

Несмотря на многообразие производимых сорбционных материалов, совершенствование имеющихся и поиск новых сорбентов не теряют своей актуальности. Интерес представляют, в частности, наногибридные полимер-кремнеземные сорбенты, получаемые золь–гель-методом путем включения биополимеров в гидролитическую поликонденсацию тетраэтоксисилана. Особенно перспективным представляется включение в этот процесс хитозана, представляющего собой ионогенный полисахарид следующего строения:



В соответствии с химической природой хитозана, разделение на нем может быть обусловлено следующими взаимодействиями: анионным обменом с протонированной аминогруппой (или образованием комплексов с переносом заряда при участии аминогруппы в качестве электронодонорной компоненты), адсорбцией на гидроксильных группах, образованием хелатных комплексов, гидрофобными взаимодействиями, а также стерически селективным образованием комплексов с сорбентами или различными комбинациями этих взаимодействий [6].

Даже при введении в золь–гель-процесс очень малых количеств хитозана при получении монолитной колонки для капиллярной электрохроматографии, хитозан-кремнеземный материал ко-

лонки показал высокую эффективность при разделении энантиомеров и проявил большую устойчивость по сравнению с золь–гель-материалом из кремнезема [7].

Разделению органических оснований, в том числе алкалоидов, особенно благоприятствует аминная неподвижная фаза. С помощью метода ТСХ нами проведено исследование возможности использования в качестве неподвижной фазы нанокомпозитного хитозан-кремнеземного сорбента для разделения алкалоида цитизина и ряда его производных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Микросферический силикагель (I) получен из олигомера полиэтоксисилоксана (ПЭОС) золь–гель-методом, описанным нами ранее [8]. Хитозан-кремнеземный нанокомпозитный сорбент (II) с 5%-ным содержанием хитозана приготовлен золь–гель-методом из олигомера ПЭОС и хитозана, полученного из хитина крабов по методике, приведенной в [9]. Характеристики сорбентов, определенные методами микроскопии и азотной порометрии, приведены в табл. 1.

Хлороформ и метанол использованы после очистки и перегонки. Хроматографируемые вещества: цитизин и продукты его восстановительного алкилирования различными ароматическими альдегидами приведены в табл. 2.

Условия хроматографирования – восходящее, одномерное хроматографирование в насыщенной камере, время насыщения 1 ч при 25°С. Неподвижные фазы: микросферический силикагель (МСС) и нанокомпозитный хитозан-кремнеземный сорбент нанесены из их суспензий в изопропаноле на стеклянные подложки, 10 × 10 см, высушены вначале на воздухе, затем в сушильном шкафу при температуре 120 и 75°С соответственно. Подвижная фаза: хлороформ-метанол в объемном соотношении 6:1. Фронт элюента 72 мм; время разделения на МСС 20 мин, на хитозан-кремнеземном сорбенте 12 мин; температура 25°С.

Визуализация пятен веществ на хроматограммах: хроматограмму высушивают при температуре ~20°С в течение 30 мин и опрыскивают реактивом Драгендорфа. После высушивания наблюдают оранжевые пятна цитизина и его производных на желтом фоне.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для разделения цитизина и ряда его производных нами использованы нанокомпозитный хитозан-кремнеземный сорбент и, для сравнения, микросферический силикагель. Поскольку размер частиц этих неподвижных фаз составляет 5 ± 1 мкм, тонкослойная хроматография с их использованием относится к высокоэффективной. В качестве подвижной фазы применена испытанная многими исследователями при разделении алкалоидов на силикагеле смесь хлороформа с метанолом. Полученные результаты приведены в табл. 3 в виде значений R_f. Номера веществ соответствуют перечисленным в табл. 2 и расположены по порядку движения пятен веществ в рабочей зоне хроматограмм.

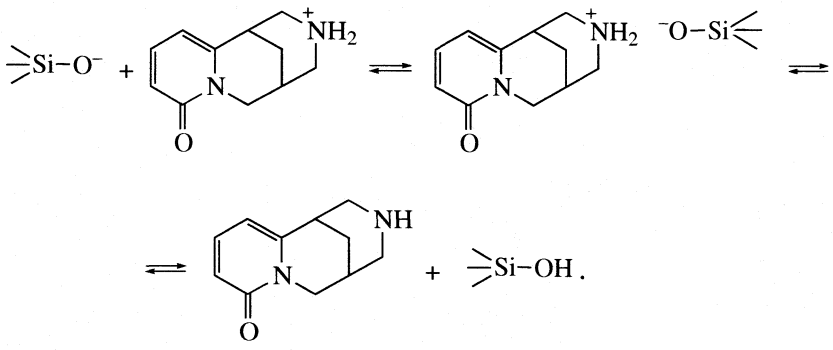
Таблица 1. Характеристики использованных сорбентов

Сорбент	$s_{уд}$, м^2/г	$V_{пор}$
I	290	0.15
II	389	0.11

Примечание. Форма частиц – сфера, диаметр – 5 ± 1 мкм.

Из приведенных данных видно, что показатель селективности разделения цитизина и его производных относительно друг друга ($\alpha_{n/(n-1)}$) > 1 как для МСС, так и для нанокомпозитного хитозан-кремнеземного сорбента, что свидетельствует о полном разделении этих веществ. На обоих сорбентах селективность разделения вещества 2 относительно цитизина (1) является наиболее высокой и составляет 1.5 и 1.9 соответственно. Показательно, что селективность разделения и между остальными, отдельно взятыми, производными и цитизином ($\alpha_{n/1}$) также имеют достаточно высокие значения. Причем на хитозан-кремнеземном сорбенте селективность выше, чем на МСС. Полученные результаты свидетельствуют о преимуществе хитозан-кремнеземного сорбента над МСС и позволяют рекомендовать его для контроля процессов получения производных алкалоидов, их идентификации, а также препаративного разделения компонентов реакционных смесей.

Подвижность органических соединений в хроматографической системе, в основном, зависит от их структуры и связана с процессами сорбции и десорбции, происходящими на активных центрах поверхности неподвижной фазы. По всей вероятности, кислые силанольные группы сорбента образуют прочные водородные связи со вторичной аминогруппой алкалоида. При полном разделении зарядов это взаимодействие можно представить следующей условной схемой:

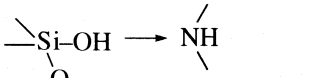
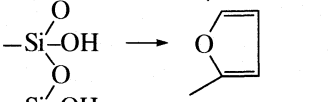
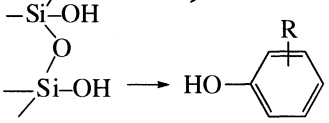


Что касается производного цитизина, содержащего фурфуриловый остаток (вещество 3), его процесс сорбции–десорбции происходит так же, как и цитизина, на отрицательных центрах поверхности силикагеля. Это связано с оксониевым характером кислорода фуранового цикла, т.е. с положительным зарядом на атоме кислорода, обусловленным взаимодействием его *p*-электронов с π-электронами цикла [10].

Остальные соединения, кроме вещества 8, содержат бензольные циклы, содержащие в качестве заместителей OH, OCH_3 и Br. Процесс сорбции–десорбции этих веществ протекает с образованием водородных связей между OH-группами хроматографируемого вещества и кислородом силоксановой группировки поверхности силикагеля [2]. Порядок движения пятен веществ, содержащих фенильные OH-группы, зависит от подвижности водорода в них, что обусловлено как положением OH-группы в бензольном цикле, так и влиянием других присутствующих функциональных групп (OCH_3 и Br). Так, для вещества 2, в котором OH-группа находится в положении 4 бензольного цикла, подвижность водорода максимальная и значение R_f составляет 0.58, в то время как для вещества 7, в котором OH-группа находится в положении 2, подвижность водорода минимальная, значение R_f выше – 0.88.

Адсорбционные взаимодействия производных цитизина, содержащих в бензольном цикле помимо OH-групп другие заместители (OCH_3– и Br), определяются их влиянием на подвижность водорода фенильных OH-групп, а их значения R_f находятся в интервале значений R_f вещества 2 и вещества 7 (табл. 3).

Указанные выше взаимодействия цитизина и его производных на поверхности силикагеля можно представить общей схемой:

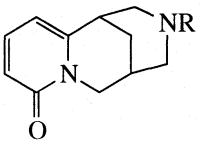
Взаимодействие	Вещество
	(1)
	(2)
	(2, 4–7), R = OCH_3, Br.

Хроматографический процесс вещества 8 в данной системе протекает за счет слабых адсорбционных взаимодействий, обусловленных отсутствием заряженных функциональных групп. Наногибридный хитозан-кремнеземный сорбент представляет собой сложную систему с включением макромолекул хитозана в кремнеземную матрицу. Поэтому содержащиеся в этой системе функциональные группы: силанольные группы кремнеземной матрицы (≡Si–OH), NH_2–, $NHCOCH_3$– и OH-группы пиранозных звеньев макромолекул хитозана действуют в совокупности. При рассмотрении данных, приведенных в табл. 3, видно, что порядок движения цитизина и его производных такой же, как при ТСХ на МСС, но значения R_f для всех веществ несколько ниже.

Совокупное участие в образовании водородных связей атомов кислорода силоксановых группировок и OH-групп пиранозных звеньев макромолекул хитозана способствуют снижению значений R_f всех производных цитизина благодаря усилению водородных связей. Причем порядок движения по рабочей зоне хроматограмм всех веществ, содержащих фенильный гидроксил, как и в случае ТСХ на МСС, определяется подвижностью водорода в OH-группе.

Преимуществом нанокомпозитного хитозан-кремнеземного сорбента при ТСХ цитизина и его производных является также более высокая скорость процесса хроматографирования. Если на МСС процесс длится 20 мин, то на хитозан-кремнеземном сорбенте для разделения требуется всего 12 мин.

Таблица 2. Цитизин и продукты его взаимодействия с ароматическими альдегидами с общей формулой



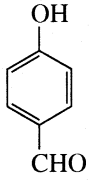
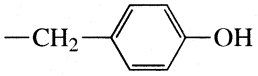
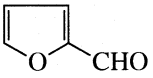
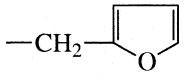
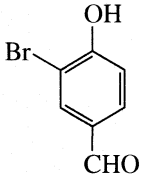
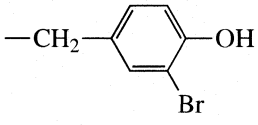
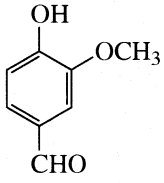
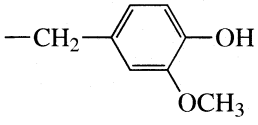
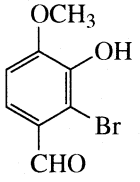
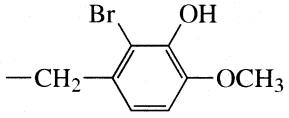
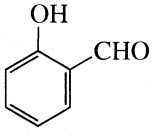
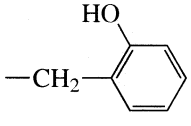
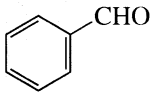
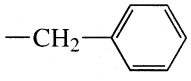
n	Ароматический альдегид		R
	Название	Структурная формула	
1	–	–	H
2	4-Оксибензальдегид		
3	Фурфурол		
4	4-Окси–5-бром-бензальдегид		
5	Ванилин		
6	2-Бром-изованилин		
7	Салициловый альдегид		
8	Бензальдегид		

Таблица 3. Результаты тонкослойной хроматографии цитизина и его производных

n	Микросферический силикагель			Нанокомпозитный хитозан-кремнеземный сорбент		
	R_f	$\alpha_{n/(n-1)}$	$\alpha_{n/1}$	R_f	$\alpha_{n/(n-1)}$	$\alpha_{n/1}$
1	0.38			0.26		
2	0.58	1.5	1.5	0.50	1.9	1.9
3	0.64	1.1	1.6	0.55	1.1	2.1
4	0.71	1.1	1.9	0.68	1.2	2.6
5	0.78	1.1	2.0	0.73	1.1	2.8
6	0.83	1.1	2.2	0.79	1.1	3.0
7	0.88	1.1	2.3	0.83	1.1	3.2
8	0.94	1.1	2.5	0.91	1.1	3.5

Хитозан-кремнеземный сорбент может быть использован как для идентификации и контроля процессов синтеза производных алкалоидов, так и контроля процессов выделения алкалоидов из растительного сырья.

Полученные результаты показали, что нанокомпозитный хитозан-кремнеземный сорбент по сравнению с силикагелем является более эффективной неподвижной фазой для разделения алкалоида цитизина и его производных методом тонкослойной хроматографии с использованием в качестве подвижной фазы смеси хлороформ–метанол в объемном соотношении 6:1. Это связано с наличием в структуре хитозан-кремнеземного сорбента совокупного влияния на хроматографический процесс силанольных групп вместе с NH_2– и ОН-группами пиранозных звеньев макромолекул хитозана. Показано, что порядок движения веществ по рабочей зоне хроматограмм связан с подвижностью водорода фенильных ОН-групп производных цитизина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Штыков С.Н., Сужина Е.Г., Тюрина Н.В.* // Рос. хим. журн. 2003. Т. 47. С. 119.
2. *Красиков В.Д.* Основы планарной хроматографии. С.-Петербург: Химиздат, 2005. С. 23.
3. *Яшин Я.И., Яшин А.Я.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 4. С. 366.
4. *Cass O.B., Bassi A.L., Matlil S.A.* // Chirality's. 1996. V. 8. P. 131.
5. *Franco P., Senso A., Minguillon C., Oliveros L.* // J. Chromatogr. A. 1998. V. 798. P. 265.
6. *Rajakyla E.* // J. Chromatogr. 1986. V. 353. P. 143.
7. *Kato M., Saruwatar H., Sakai-Kato K., Toyo'oka T.* // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1044. P. 267.
8. *Kabulov B.D., Zalyalieva S.V., Grabovskaya T.A.* // J. Phys. Chem. (Russia Acad. Sci.) 1993 V. 67. P. 2070.
9. *Rashidova S.Sh., Shakarova D.Sh., Ruzimuradov O.N. et al.* // J. Chromatogr. B 2004. V. 800 P. 49.
10. *Реутов О.А.* Теоретические основы органической химии М.: Изд-во МГУ, 1964. С. 459.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1059–1063

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 66.011

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ α-ПИНЕН–ВОДА В ДО- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ

© 2008 г. А. Ермакова*, А. М. Чибиряев, ***, И. В. Кожевников***, П. Е. Микенин*, В. И. Аникеев***

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

***Российская академия наук, Сибирское отделение, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Новосибирск*

****Новосибирский государственный университет*

E-mail: anik@catalysis.nsk.su

Поступила в редакцию 12.02.2007 г.

На основании термодинамической модели изучены фазовые равновесия бинарных смесей α-пинен–вода в до- и сверхкритических условиях. Рассчитаны составы и температуры кипения трехфазных гетероазеотропных смесей в зависимости от давления. Выделены области T и p существования двухфазных смесей жидкость–жидкость, пар–жидкость, определены $T_{c\text{mix}}$ и $p_{c\text{mix}}$ координаты критической кривой в зависимости от состава смеси. Обнаружено аномальное поведение этой кривой с наличием точки минимума по критической температуре. Показано, что гетероазеотропная линия T_{Az}–p_{Az} заканчивается в точке минимума критической кривой.

Органический синтез в сверхкритических условиях (СКУ) и растворителях остается одним из современных, динамично развивающихся направлений. Среди часто используемых сверхкритических растворителей для проведения химических реакций органического синтеза следует выделить воду. Так, в ранее проведенных исследованиях [1–3] авторами показано, что при термолизе α-пинена в сверхкритическом этаноле использование добавок воды в концентрациях 50 мол. % и более приводит к значительному увеличению в продуктах реакции доли целевого соединения – лимонена. На основании этого сделано предположение, что присутствие воды в сверхкритической среде за счет ее диссоциации значительно повышает концентрацию ионов H^+, вследствие чего, наряду с радикальным, начинает реализовываться ионный (кислотно-катализируемый) механизм образования лимонена.

В литературе имеется также достаточно много примеров, демонстрирующих как участие сверхкритической воды в реакциях гидролиза и гидратации, так и ее роль в качестве кислотного катализатора, например [4–7]. Вода в сверхкритическом состоянии, являясь прекрасным растворителем органических соединений, в нормальных и докритических условиях практически совсем не растворяет или ограниченно растворяет большинство органических соединений. Для практических приложений представляется необходимым знать фазовые состояния смесей "вода–органические соединения" (жидкость–пар, жидкость–жидкость или жидкость–жидкость–пар) в широком диапазоне изменения их соотношения, температуры и давления, а также исследовать особенности фазовых портретов. Эта проблема может быть решена расчетным путем с помощью математического моделирования и численных расчетов. Дополнительный интерес представляет также изучение критических кривых как исходной смеси, так и продуктов реакции, определяющих область параметров, в которой смесь находится в сверхкритических условиях.

Настоящая работа посвящена созданию термодинамических моделей и численному исследованию фазовых состояний бинарных смесей "α-пинен–вода", выявлению и изучению особенностей фазовых диаграмм и критической кривой выбранных бинарных смесей в зависимости от их состава, температуры и давления. Смеси типа "α-пинен–вода" относятся к классу несмешивающихся или расслаивающихся жидкостей при нормальных условиях и характеризуются полным отсутствием экспериментальных данных по их фазовому равновесию в области высоких температур и давлений, вплоть до критических. Именно по этой причине, в качестве основного инструмента исследований фазового состояния, в настоящих исследованиях используются термодинамические модели.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Модель для расчета критической точки многокомпонентной смеси заданного состава

Известно, что смесь заданного состава находится в критическом состоянии при определенных значениях температур – T_{cmix} и давления – p_{cmix}, при которых одновременно выполняются следующие условия [8, 9]:

$$F_1(T, p) \equiv \mathrm{Det}(\mathbf{M}_1) = 0, \quad (1)$$

$$F_2(T, p) \equiv \mathrm{Det}(\mathbf{M}_2) = 0. \quad (2)$$

Элементы матрицы $\mathbf{M}_1$ представляют собой первые производные натурального логарифма фугитивности компонентов по их мольным числам, вычисляемые при постоянном давлении и температуре:

$$\mathbf{M}_1 = \left\{\frac{\partial \ln f_i}{\partial n_j}\right\}_{T,p} \quad i = 1, 2, \ldots, N, \quad j = 1, 2, \ldots, N, \quad (3)$$

где N – число компонентов смеси.

Фугитивности компонентов $f_i(T, P, \mathbf{y})$, как функции температуры, давления и мольного состава смеси (вектор $\mathbf{y}$), вычисляются, как правило, с использованием известных кубических уравнений состояния. В данной работе с этой целью использовалось уравнение состояния Редлиха–Квонга–Соаве (РКС) [10].

Матрица $\mathbf{M}_2$ в уравнении (2) получается из матрицы $\mathbf{M}_1$ заменой любой из ее строк на вектор-строку:

$$[\partial F_1/\partial n_1, \partial F_1/\partial n_2, \ldots, \partial F_1/\partial n_N]. \quad (4)$$

Уравнение (1) описывает линию спинодали на плоскости T–P. Оно является моновариантным и для каждого заданного состава смеси имеет множество решений относительно взаимно зависимой пары значений $T_{SP}(p_{SP})$ или $p_{SP}(T_{SP})$, удовлетворяющих уравнению (1). Критическая точка смеси T_{cmix}, p_{cmix} является особой точкой на этой кривой, в которой одновременно выполняются уравнения (1) и (2).

Для решения этой сложной математической задачи авторами в работе [11] предложена эквивалентная форма двух уравнений критической фазы (1) и (2), позволяющая существенно упростить численные расчеты. Задача решалась методом гомотопии [12].

Модель для расчета фазовых границ "газ–жидкость", "жидкость–жидкость" и "газ–жидкость–жидкость"

Для расчета фазовых границ, отделяющих друг от друга гомогенные области и области существования двух- и трехфазных смесей "газ–жидкость", "жидкость–жидкость" и "газ–жидкость–жидкость", использованы известные термодинамические модели моновариантных бинодальных линий [13], носящих еще название "уравнений касательной плоскости". В общем случае, при фиксированном составе одной из фаз каждые температура и давление образуют взаимно зависимые пары, минимизирующие функцию:

$$F(\mathbf{x}, T, p) \equiv \frac{\Delta G}{\varepsilon RT} = \frac{1}{RT}\sum_{i=1}^{N} x_i \times \quad (5)$$

$$\times [\ln x_i + \ln \Phi_i(x, T, p) - \ln z - \ln \Phi_i(\mathbf{z}, T, p)] \longrightarrow \min.$$

При ограничении:

$$\sum_{i=1}^{N} x_i = 1, \quad (6)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса при совершении фазового перехода; $\mathbf{x}$ – вектор искомых мольных долей компонентов, образующихся в бесконечно малом количестве ε в новой равновесной фазе; $\mathbf{z}$ – вектор мольных долей исходной смеси заданного состава; $\Phi_i(\mathbf{x}, T, p)$ и $\Phi_i(\mathbf{z}, T, p)$ – соответствующие значения коэффициентов фугитивности, вычисляемые с помощью уравнения состояния. Уравнение (5) с учетом (6) является моновариантным, т.е. при заданных $\mathbf{z}$ и p существует единственное значение температуры и состава $\mathbf{x}$, удовлетворяющих (5) и (6).

В случае образования в системе трех равновесных фаз, например, газа и двух несмешивающихся жидкостей, свойства паровой фазы можно рассчитать по свойствам любой из двух жидких фаз из условия фазового равновесия для такой системы:

$$f_i^{(l_1)} = f_i^{(l_2)} = f_i^{(v)}. \quad (7)$$

Для этого предварительно рассчитывается равновесие между двумя жидкими фазами при заданном брутто-составе гетерогенной жидкой смеси. Деление на две жидкие фазы выполняется по стандартной флеш-методике [14]. Далее с использованием модели (5) при фиксированных давлении и составе жидкой фазы (в настоящем случае, для фазы, обогащенной α-пиненом) рассчитываются состав пара и температура, при которых выполняются условия (5) и (6).

Очевидно, что рассматриваемая трехфазная система имеет одну степень свободы. Это означает, что расслаивающаяся гетерогенная смесь при заданном значении давления испаряется при постоянной температуре без изменения состава соответствующих фаз до исчезновения одной из жидких фаз. Подобные системы называют гетероазеотропными с координатами T_{Az} и p_{Az}, где p_{Az} – давление паров над расслаивающимися жидкостями,

равное общему давлению в системе; T_{Az} – температура кипения азеотропной смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

В качестве исследуемой системы использовалась бинарная смесь α-пинена с водой. При нормальных условиях такие органические соединения, как α-пинен, плохо смешиваются с водой, образуя при этом две несмешивающиеся жидкие фазы. При изменении параметров системы, например увеличении температуры и давления, происходит как взаимное растворение таких жидких фаз, так и переход компонентов жидких фаз в паровую фазу. При достижении критических параметров такие двухфазные смеси превращаются в гомогенные системы.

Предложенные модели могут также успешно использоваться и для расчета фазовых состояний реакционных смесей, в которых наряду с α-пиненом и водой присутствуют продукты реакции термолиза α-пинена, такие как лимонен, аллооцимены и пиронены. Все эти соединения не сильно отличаются по свойствам от α-пинена (близкие критические параметры и растворимость в воде), поэтому и фазовые диаграммы для смесей, содержащих продукты реакции, количественно и качественно будут мало отличаться от таковых для системы "α-пинен–вода". Для сравнения в табл. 1 приведены критические параметры α-пинена и некоторых других монотерпеновых углеводородов, рассчитанные по структурным данным согласно [15]. Из данных табл. 1 видно, что при очень близких значениях критических температур α-пинена и воды (разница в 15 град) их критические давления различаются более чем в 7 раз.

На рис. 1 представлены рассчитанные фазовые диаграммы выбранной бинарной смеси при двух давлениях 20 и 50 атм, каждая из которых имеет пять характеристичных областей – L–L, $L–V_1$, $L–V_2$, Liq и Vap. Крайние точки оси абсцисс графиков соответствуют чистым веществам: 0 – вода, 100 – α-пинен. Такого типа фазовые диаграммы характерны для так называемых гетероазеотропных систем.

Линии L_1 и L_2 на рис. 1 соответствуют линиям состава компонентов смеси для двух сосуществующих равновесных жидких фаз в зависимости от температуры. Горизонтальные пунктирные линии соответствуют температурам кипения азеотропных смесей T_{Az} при заданных давлениях. Например, T_{Az} = 478.4 K при p = 20 атм. Значения T_{Az} при всех давлениях несколько ниже температуры кипения более летучего компонента – воды (486.1 K при p = 20 атм). Точками *1*, *2* и *3* на горизонтальных прямых обозначены соответственно составы трех фаз гетероазеотропа. Две крайние точки *1* и *3* – это составы двух жидких фаз, средняя – состав пара.

Таблица 1. Расчетные физико-химические параметры некоторых монотерпеновых углеводородов, присутствующих в реакционной смеси при термолизе α-пинена

Компонент	T_b, K (при 1 атм)	T_c, K	p_c, атм	V_c, см^3/моль
α-Пинен	445.86	632.45	28.9	484.5
Лимонен	448.65	645.99	27.56	496.5
4*E*,6*Z*-Аллооцимен	440.64	642.83	24.7	537.5
4*E*,6*E*-Аллооцимен	440.64	642.83	24.7	537.5
α-Пиронен	446.82	638.23	27.58	497.5
β-Пиронен	456.47	641.98	28.11	498.5

Обозначения: T_b – температура кипения, T_c – критическая температура, p_c – критическое давление, V_c – критический молярный объем.

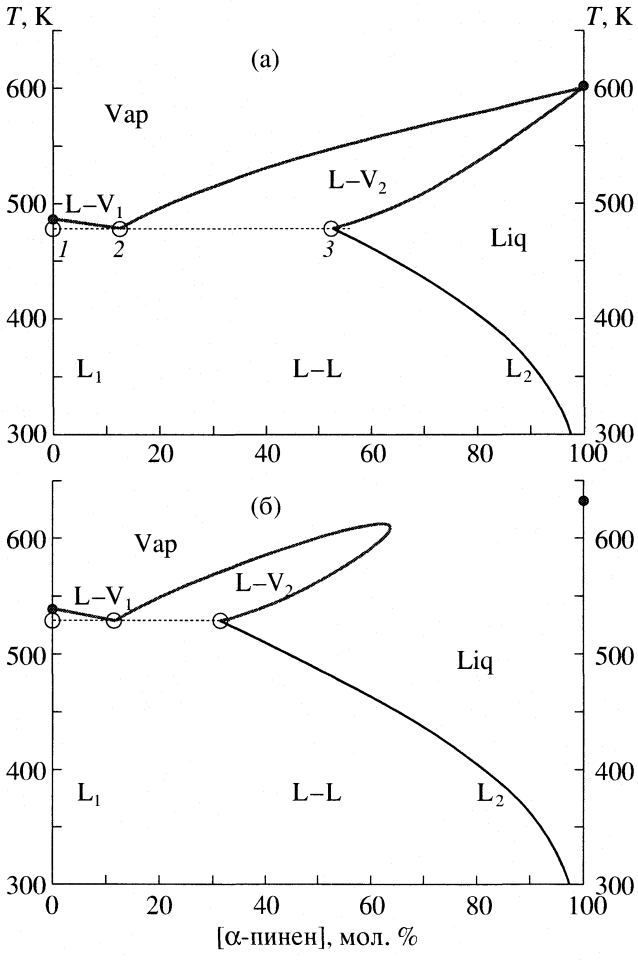


Рис. 1. Фазовая диаграмма бинарных смесей α-пинен–вода на плоскости T–x при p = 20 (а) и 50 атм (б). Обозначения см. в тексте.

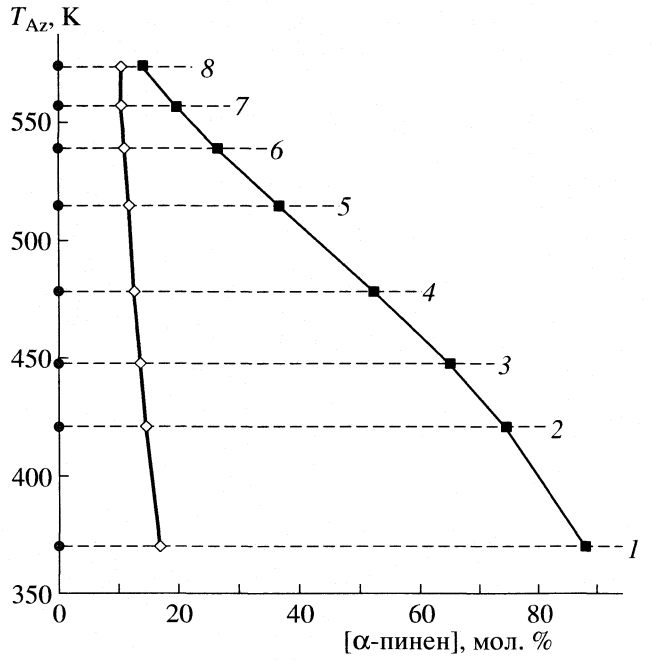


Рис. 2. Температуры кипения и составы азеотропных смесей при различных давлениях: 1 (*1*), 5 (*2*), 10 (*3*), 20 (*4*), 40 (*5*), 60 (*6*), 80 (*7*), 98 атм (*8*).

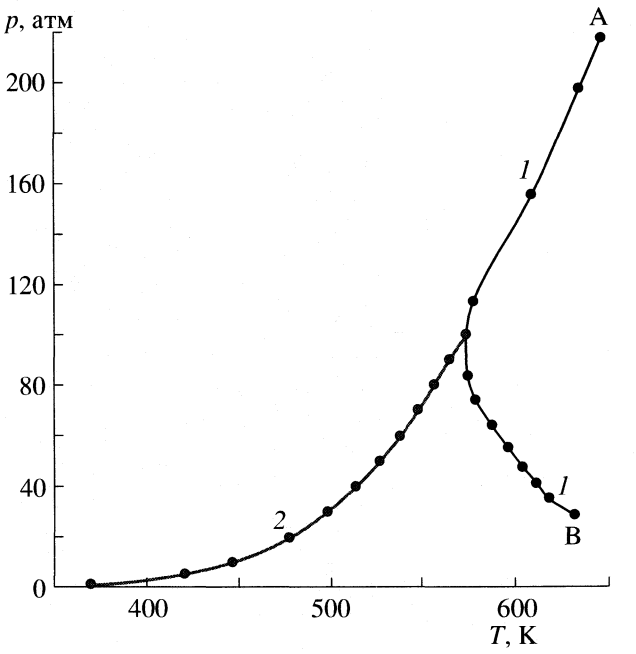


Рис. 3. Критическая кривая (*1*) бинарных смесей α-пинен–вода и кривая трехфазного равновесия (*2*) на плоскости *P*–*T*.

В жидкости L_1, представляющей собой смесь воды с α-пиненом, содержание последнего практически равно нулю (<0.001%), вследствие чего линия L_1 фактически совпадает с осью ординат. В то же время, жидкость L_2 состоит из смеси α-пинена со значительным содержанием растворенной в этой фазе воды.

Область L–L на рис. 1 отвечает области, в которой любая смесь делится только на две жидкие фазы, составы которых определяются по кривым L_1 и L_2 соответственно. Область Liq отвечает области гомогенных жидких растворов, а в области $L–V_1$ и $L–V_2$ смесь делится только на пар и жидкость. В области Vap исследуемая смесь находится в состоянии пара. Внутри выделенных областей $L–V_1$ и $L–V_2$ существует двухфазное равновесие "жидкость–пар" и обе эти области берут свое начало от температуры кипения азеотропа. Вследствие того, что температура кипения азеотропа очень близка к температуре кипения воды, область $L–V_1$ получается очень узкая.

Ветки кривых, ограничивающих область $L–V_2$, соответствуют жидкофазной (bubble point curve) и парофазной (dew-point curve) веткам линии бинодали, рассчитываемым по модели (5), (6). При давлениях в системе ниже критического давления α-пинена (рис. 1а) эти ветки сходятся в точке кипения чистого α-пинена (например, температура кипения α-пинена равна 602.1 K при p = 20 атм). При давлениях, превышающих критическое давление α-пинена (рис. 1б), ветки бинодали сходятся в критической точке смеси данного состава.

Рассчитанная последовательность азеотропных линий (температуры), получаемых при разных давлениях, представлена на рис. 2. Точками на графике отмечены составы трех фаз L_1, V и L_2, которые соответствуют точкам *1*, *2* и *3* на рис. 1 при выбранном давлении. Видно, что с ростом давления при постоянной температуре растворимость α-пинена в водной фазе изменяется незначительно (левая кривая рис. 1), в противоположность растворимости α-пинена в воде (правая линия). Дальнейшее увеличение температуры и давления приводит к тому, что составы и свойства паровой фазы и второй жидкой фазы приближаются друг к другу и при давлениях выше 98.3 атм трехфазные гетероазеотропные явления прекращаются, смесь делится на две флюидные фазы с одинаковыми составами.

Рассчитанная по вышеприведенной методике полная критическая кривая бинарных смесей "α-пинен–вода" представлена на рис. 3 в координатах T_{cmix}–p_{cmix} (кривая *1*). Точки А и В на концах кривой соответствуют критическим параметрам чистой воды и α-пинена соответственно. Вдоль критической кривой *1* от точки А к В и наоборот составы бинарной смеси изменяются. Следует отметить аномальное поведение этой зависимости – наличие минимума по температуре. Кривая *2* (рис. 3) представляет собой координаты трехфазных азеотропных смесей в плоскости T и p, приве-

Таблица 2. Результаты флеш-расчета в области двухфазного равновесия жидкость–жидкость при 370 K и 20 атм

Компонент	Фаза 1	Фаза 2	Исходная смесь
$C_{10}H_{16}$	88.28	0.00	19.91
H_2O	11.72	100.00	80.09
x, мол. %	22.55	77.45	100.00
V, см^3/моль	170.9	25.30	61.35

Обозначения: x – выход фазы, V – молярный объем.

Таблица 3. Результаты флеш-расчета в области двухфазного равновесия жидкость–пар при 511 K и 20 атм

Компонент	Фаза 1	Фаза 2	Исходная смесь
$C_{10}H_{16}$	70.75	27.80	66.59
H_2O	29.25	72.20	33.41
x, мол. %	90.32	9.68	100.00
V, см^3/моль	189.86	1771.76	1066.24

денных на рис. 2. Кривая *2* заканчивается в точке минимума критической кривой *1* с координатами: T_{cmix} = 574.9 K, p_{cmix} = 98.3 атм и содержанием α-пинена, равным 15%. Как уже отмечалось, при значительном приближении к критическим параметрам смеси азеотропные явления прекращаются и двухфазное равновесие заканчивается в критической точке смеси.

В дополнение к вышеизложенному в табл. 1–3 приведены характерные составы равновесных фаз, полученные флеш-расчетами в областях L–L и L–V_1 соответственно. Если два потока, содержащие соответственно чистые α-пинен и воду в соотношении ~1:4 (табл. 1, область L–L), привести в контакт, то в равновесии при давлении 20 атм и температуре 370 K (табл. 2) образуются две жидкие фазы, одна из которых по-прежнему содержит чистую воду, а другая – α-пинен со значительным содержанием воды (~12 мол. %).

Результаты флеш-расчета для области L–V_1 приведены в табл. 3. Здесь выбранный брутто-состав исходной смеси представляет собой неустойчивый, неравновесный пар при p = 20 атм и T = 370 K, из которого в равновесии выделяется жидкий конденсат, содержащий 70.7% α-пинена. Паровая фаза обогащена водой, которая является более летучим компонентом.

Таким образом, использованные термодинамические модели и проведенные расчеты позволяют находить фазовые состояния бинарных реакционных смесей типа "α-пинен–вода", определять критические параметры подобных смесей и тем самым находить оптимальные условия для осуществления химических превращений органических соединений в сверхкритических условиях, процессов разделения смесей в широком диапазоне изменения температуры, давления и состава.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-08-65437 и 06-08-00024).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аникеев В.И., Ермакова А., Чибиряев А.М. и др.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 5. С. 825.
2. *Чибиряев А.М., Аникеев В.И., Ермакова А. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2006. № 6. С. 951.
3. *Ермакова А., Чибиряев А.М., Микенин П.Е. и др.* // Журн. физ. химии. 2007. 2008. Т. 82. № 1. С. 62.
4. *Kengo Tomita, Seiichiro Koda and Yoshima Oshima.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. P. 3341.
5. *Kengo Tomita and Yoshito Oshima.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. P. 2345.
6. *Аникеев В.И., Мэнион Д., Ермакова А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 8. С. 48.
7. *Anikeev V.I., Yermakova A., Semikolenov V.A., Goto M.* // J. Supercritical Fluids. 2005. V. 33. P. 243.
8. *Peng D.Y., Robinson D.B.* // AIChE J. 1977. V. 23. № 2. P. 137.
9. *Кричевский И.Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М., Л.: Госхимиздат, 1952.
10. *Sandler S.I.* Chemical and Engineering Thermodynamics. N.Y.: John Wiley & Sons, 1999.
11. *Ермакова А., Аникеев В.И.* // ТОХТ. 2000. Т. 34. № 1. С. 57.
12. *Ермакова А., Аникеев В.И., Сажина О.В.* // Там же. 2005. Т. 39. № 1. С. 88.
13. Термодинамика равновесия жидкость–пар / Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1980.
14. *Michelsen M.L.* // Fluid Phase Equilibr. 1982. V. 9. P. 21.
15. *Joback K.G., Reid R.C.* // Chemical Engineering Communications. 1987. V. 57. P. 233.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1064–1069

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВЫХ ВКЛАДОВ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2008 г. О. В. Дорофеева, О. Н. Рыжова, Н. Ф. Моисеева

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

E-mail: dorofeeva@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 13.02.2007

Значения энтальпии образования, энтропии и теплоемкости 95 фосфорорганических соединений, рассчитанные неэмпирическими квантово-химическими методами, использованы для разработки аддитивного метода оценки термодинамических свойств этих соединений. Вычислены значения 86 групповых вкладов, которые позволяют оценивать термодинамические свойства разнообразных органических соединений фосфора в состоянии окисления 3 и 5 (трех- и четырехкоординированного атома фосфора).

Постоянный научный интерес к фосфорорганическим соединениям (ФОС) определяется их важной ролью во многих биологических процессах и широкими возможностями практического использования в промышленности, сельском хозяйстве и сфере быта. Несмотря на то что для решения вопроса о механизме протекания различных реакций с участием ФОС необходима информация о термодинамических свойствах этих веществ, термохимия ФОС изучена крайне недостаточно. К практически важным ФОС относятся десятки тысяч веществ, тогда как экспериментальные значения энтальпий образования определены только для нескольких десятков соединений, причем зачастую с невысокой точностью. Неточность экспериментальных данных объясняется, главным образом, легкой окисляемостью и воспламеняемостью ФОС на воздухе в условиях подготовки и проведения калориметрического эксперимента [1]. Что же касается экспериментальных данных по энтропии и теплоемкости газообразных ФОС, то они практически отсутствуют: только для трех производных фосфоновой кислоты определены значения энтропии при 298.15 K из калориметрических данных. Ссылки на экспериментальные термохимические исследования ФОС можно найти в наших предыдущих работах [2, 3].

В предшествующие два десятилетия предпринимались попытки оценивать энтальпии образования ФОС из полуэмпирических квантово-химических расчетов. Однако от этих методов пришлось отказаться из-за их очень низкой предсказательной способности. Поэтому для оценки энтальпий образования отдельных классов ФОС использовался метод групповой аддитивности, основанный на ограниченных и не всегда надежных экспериментальных данных [4–8].

Новый этап в развитии аддитивных методов оценки термодинамических свойств начался в последние годы благодаря разработке новых методов квантово-химических расчетов и бурному развитию компьютерной техники, когда стали возможны неэмпирические расчеты для сложных органических соединений. Полученные в результате таких расчетов значения термодинамических свойств часто имеют точность, приближающуюся к экспериментальной. В настоящей работе на основе квантово-химических расчетов значений энтальпии образования, $\Delta_f H^\circ_{298}$, энтропии, S°_{298}, и теплоемкости, $C^\circ_{p,298}$, определены групповые вклады для расчета термодинамических свойств органических соединений фосфора в состоянии окисления 3 (ФОС(III)) и 5 (ФОС(V)). В наших предыдущих работах приведены результаты расчета энтальпий образования ФОС(III) [2] и энтальпий образования, энтропий и теплоемкости ФОС(V) [3], поэтому в настоящей работе мы остановимся на расчете энтропии и теплоемкости ФОС(III) и развитии метода групповых вкладов для ФОС. Все квантово-химические расчеты выполнены с использованием комплекса программ GAUSSIAN 03 [9].

РАСЧЕТ ЭНТРОПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ ФОС(III)

Значения энтропии и теплоемкости ФОС(III) (табл. 1) рассчитали по известным формулам статистической термодинамики, используя струк-

Таблица 1. Значения энтропии и теплоемкости (Дж/(К моль)) ФОС(III), рассчитанные на основе теоретических молекулярных постоянных

Молекула	Симметрия	S°_{298}	$C^\circ_{p,298}$	Молекула	Симметрия	S°_{298}	$C^\circ_{p,298}$
F_2PCN	C_s	313.7	77.4	$(CH_3)_2PPH_2$	C_1	356.8	114.8
CH_3OPCl_2	C_s	356.3	97.7	$CH_3P(CN)_2$	C_s	351.8	109.4
CH_3PCl_2	C_s	326.5	86.3	$(CH_3)_2PCN$	C_s	342.7	110.2
CH_3SPCl_2	C_s	377.8	113.3	*н*-$C_3H_7OPCl_2$	C_1	437.1	145.1
CH_3OPF_2	C_s	330.6	89.0	$(CH_3)_2POCH_3$	C_1	372.8	120.7
CH_3PF_2	C_s	302.4	78.5	$P(OCH_3)_3$	C_1	432.3	152.1
CH_3SPF_2	C_s	353.2	103.1	$P(CH_3)_3$	C_{3v}	322.8	111.9
CH_2=PH	C_s	243.0	45.0	*н*-$C_3H_7PH_2$	C_s	*340.9*	*104.5*
CH_3PHCl	C_1	300.2	70.7	*изо*-$C_3H_7PH_2$	C_1	331.7	105.3
CH_3PHF	C_1	288.0	67.0	$(CH_3)_2PSCH_3$	C_s	388.7	130.0
CH_3OPH_2	C_s	289.6	77.9	$P(CN)_3$	C_{3v}	352.3	109.1
CH_3PH_2	C_s	260.3	58.2	$(CH_3)_2NP(CN)_2$	C_1	424.8	149.1
CH_3SPH_2	C_s	313.6	79.1	*н*-$C_4H_9OPCl_2$	C_1	*478.5*	*166.6*
CH_3NHPH_2	C_1	297.8	78.0	$(C_2H_5)_2NPCl_2$	C_1	*481.6*	*171.3*
CH_3PHNH_2	C_1	298.0	81.8	*н*-$C_4H_9PH_2$	C_s	*380.3*	*127.5*
$H_2PCH_2PH_2$	C_1	327.5	86.2	$(CH_3)_3CHPH_2$	C_s	347.6	132.0
$C_2H_5OPCl_2$	C_s	392.6	123.0	$[(CH_3)_2N]_2PCl$	C_1	454.8	180.9
$C_2H_5PCl_2$	C_1	366.1	108.5	$[(CH_3)_2N]_2PH$	C_s	413.7	160.6
$(CH_3)_2PCl$	C_s	329.4	99.3	$[(CH_3)_2N]_2PCN$	C_s	456.9	188.8
$(CH_3)_2NPCl_2$	C_1	399.6	126.5	$C_6H_5OPCl_2$	C_s	432.5	164.3
$(CH_3)_2PF$	C_s	319.2	95.6	$C_6H_5PH_2$	C_1	345.5	111.5
$(CH_3)_2NPF_2$	C_1	382.0	118.9	$P(OC_2H_5)_3$	C_1	*555.3*	*213.8*
$(CH_3)_2POH$	C_s	328.2	107.1	$P(C_2H_5)_3$	C_3	442.7	176.2
$(CH_3)_2PH$	C_s	297.9	83.5	$P[N(CH_3)_2]_3$	C_s	493.4	227.9
$C_2H_5PH_2$	C_s	301.7	82.9	$[(C_2H_5)_2N]_2PCl$	C_1	*618.7*	*267.8*
$(CH_3)_2PSH$	C_s	344.8	111.0	$P[OCH(CH_3)_2]_3$	C_1	*648.5*	*289.1*
$(CH_3)_2NPH_2$	C_1	325.0	97.7	$P(C_6H_5)_3$	C_3	572.9	276.9
$(CH_3)_2PNH_2$	C_1	333.3	110.2				

Примечание. Значения, выделенные курсивом, вычислены из групповых вкладов.

турные параметры, частоты колебаний и потенциалы внутреннего вращения, вычисленные методом функционала плотности B3LYP/6–31G(*d*, *p*). Среди рассмотренных соединений имеются молекулы с четырьмя и более торсионными степенями свободы, для которых статистический расчет термодинамических функций может приводить к большим ошибкам из-за невозможности корректно учесть взаимодействие вращающихся групп. Эта проблема подробно обсуждалась для ФОС(V) [3], и здесь мы только остановимся на возможных погрешностях значений, приведенных в табл. 1. Для соединений с двумя–тремя связями, вокруг которых возможно внутреннее вращение групп атомов, точность вычисленных значений S°_{298} оценивается в 3–5 Дж/(К моль). Молекулы $P(OCH_3)_3$, *н*-$C_4H_9OPCl_2$, $(C_2H_5)_2NPCl_2$, $[(CH_3)_2N]_2PCl$, $[(CH_3)_2N]_2PH$, $[(CH_3)_2N]_2PCN$, $P(OC_2H_5)_3$, $P(C_2H_5)_3$, $P[N(CH_3)_2]_3$ и $[(C_2H_5)_2N]_2PCl$, $P[OCH(CH_3)_2]_3$ характеризуются наличием пяти и более волчков, а некоторые также и инверсией атома азота. Учет движений больших амплитуд проводили в этом случае в гармоническом приближении, т.е. используя рассчитанные частоты колебаний. Поэтому для перечисленных выше молекул погрешность вычисленных значений S°_{298} может достигать 10–30 Дж/(К моль). По этой причине для нескольких

таких молекул в табл. 1 мы отдали предпочтение значениям, рассчитанным по групповым вкладам.

РАЗВИТИЕ МЕТОДА ГРУППОВЫХ ВКЛАДОВ ДЛЯ ФОС

Энтропия и теплоемкость. Теоретические значения S°_{298} и $C^\circ_{p,298}$ для ФОС(III) (табл. 1) и ФОС(V) [3] использованы для определения групповых вкладов по методу Бенсона [4] (табл. 2). При обозначении вкладов согласно принятой номенклатуре сначала указывается многовалентный атом, а затем его окружение. Отметим, что аддитивностью обладает так называемая внутренняя энтропия

$$S^\circ_{\text{int},298} = S^\circ_{298} + R\ln(\sigma/n),$$

где $\sigma = \sigma_{ext}\sigma_{int}$, σ_{ext} – число симметрии молекулы в целом, $\sigma_{int} = \prod_i \sigma_i$ – число симметрии вращающейся части, σ_i – число симметрии волчка, n – число оптических изомеров (для рассматриваемых молекул $n = 2$ в случае симметрии C_1, C_2 и C_3; в остальных случаях $n = 1$). Используя групповые вклады из табл. 2, рассчитаем значение энтропии (Дж/(К моль)) молекулы $O{=}PCl_2(CH_3)$ симметрии C_s ($\sigma_{ext} = 1$, $\sigma_{int} = 3$ (число симметрии для вращения группы CH_3), $n = 1$):

$$S^\circ_{298} = S^\circ_{\text{int},298}[\text{PO–(C)(Cl)}_2] + S^\circ_{\text{int},298}[\text{C–(PO)(H)}_3] - R\ln(\sigma_{ext}\sigma_{int})/n = 342.2.$$

Это значение хорошо согласуется со значением 339.7 ± 3.0 Дж/(К моль), определенным из калориметрических измерений [12]. Приведем также пример расчета для более сложной молекулы $P[OCH(CH_3)_2]_3$ симметрии C_1 ($\sigma_{ext} = 1$, $\sigma_{int} = 3^6 = 729$ (вращение шести групп CH_3), $n = 2$):

$$S^\circ_{298} = S^\circ_{\text{int},298}[\text{P–(O)}_3] + 3S^\circ_{\text{int},298}[\text{O–(P)(C)}] + 3S^\circ_{\text{int},298}[\text{C–(C)}_2\text{(O)(H)}] + 6S^\circ_{\text{int},298}[\text{C–(C)(H)}_3] - R\ln(\sigma_{ext}\sigma_{int})/n = 648.5.$$

Как видно из приведенных примеров, расчет энтропии по групповым вкладам может приводить к неоднозначным результатам, если не известна точно симметрия молекулы, т.е. σ_{ext}. В этом случае необходимо учитывать возможную неточность вычисленной величины S°_{298}. Что касается значений $C^\circ_{p,298}$, то их расчет не вызывает трудностей, поскольку проводится только на основе значений из табл. 2.

Энтальпия образования. Бóльшая часть теоретических значений $\Delta_f H^\circ_{298}$ для ФОС(III) [2] и ФОС(V) [3], использовавшихся для определения групповых вкладов, вычислена из энергий атомизации, полученных из неэмпирических расчетов по методу G3X [13], который характеризуется достаточно высокой точностью. В случае ФОС(III) различие между экспериментальными и рассчитанными значениями энтальпии образования для большинства рассмотренных соединений не превышало 4–10 кДж/моль [2]. Для других соединений, учитывая отмечавшуюся ранее высокую погрешность экспериментальных величин для ФОС, предпочтение было отдано рассчитанным значениям. Надежных экспериментальных данных для ФОС(V) значительно меньше. В последние годы появились новые экспериментальные данные для ФОС(V) [6, 8], однако мы не смогли использовать их в своей работе, так как исследованные циклические соединения содержат большое число атомов и их расчеты по методу G3X требуют очень больших компьютерных ресурсов, а расчеты на более низком теоретическом уровне недостаточно надежны. Значения групповых вкладов для энтальпий образования, приведенные в табл. 1, вычислены на основе теоретических значений для 95 ФОС [2, 3].

Среди рассмотренных ФОС(III) [2] было отмечено большое расхождение между экспериментальным (–49.9 кДж/моль) и теоретическим (–150.6 кДж/моль) значениями $\Delta_f H^\circ_{298}$ для $(C_2H_5)_3P$ (табл. 3). После опубликования этих результатов стало известно новое экспериментальное значение для $(C_2H_5)_3P$ (–152.7 кДж/моль) [14], которое оказалось в очень хорошем согласии с полученной нами величиной. В работе [14] определены экспериментальные значения энтальпий образования $(C_2H_5)_2PH$ и $(C_2H_5)PH_2$. Ранее для этих молекул были оценены значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ на основе экспериментальных величин $\Delta_{vap}H^\circ$ и значений $\Delta_{comb}H^\circ$, рассчитанных из эмпирических уравнений [15].

В табл. 3 сравниваются известные из литературы значения $\Delta_f H^\circ_{298}$ для этих молекул с рассчитанными в настоящей работе по групповым вкладам. Как видно, значения, вычисленные из групповых вкладов, прекрасно согласуются с экспериментальными данными [14], тогда как величины, оцененные в работе [15], заметно более отрицательны. В [15] рассчитаны энтальпии образования молекул $(н\text{-}C_nH_{2n+1})_3P$, $(н\text{-}C_nH_{2n+1})_2PH$ и $(н\text{-}C_nH_{2n+1})PH_2$ для $n = 3$ и 4. Эти величины приведены в табл. 3 вместе со значениями, рассчитанными по групповым вкладам. Так же как и в случае $(C_2H_5)_2PH$ и $(C_2H_5)PH_2$, энтальпии образования, рассчитанные из эмпирических уравнений [15], имеют более отрицательные значения, чем в случае использования групповых вкладов. Поскольку метод групповых вкладов показал хорошее согласие с экспериментальными данными для первичного, вторичного и третичного этилфосфинов [14], можно ожидать, что и для *н*-пропил- и *н*-бутилфосфинов этот метод дает

Таблица 2. Групповые вклады для расчета энтальпий образования (кДж/моль), энтропии (Дж/(К моль)) и теплоемкости (Дж/(К моль)) ФОС

Группа	$\Delta_f H^\circ_{298}$	$S^\circ_{int,\,298}$	$C^\circ_{p,\,298}$	Группа	$\Delta_f H^\circ_{298}$	$S^\circ_{int,\,298}$	$C^\circ_{p,\,298}$
C–(X)(H)$_3$	−41.8 [10]	127.2 [4]	25.9 [4]	O–(P)(C$_B$)	−149.1	52.4	33.2
C–(C)$_2$(H)$_2$	−20.9 [10]	39.4 [4]	23.0 [4]	S–(P)(H)	−145.1	182.3	50.4
C–(C)(O)(H)$_2$	−33.9 [10]	41.0 [4]	20.9 [4]	S–(P)(C)	−113.3	108.1	43.6
C–(C)$_2$(O)(H)	−30.1 [10]	−46.0 [4]	20.1 [4]	N–(P)(H)$_2$	−23.4	88.1	37.7
C–(C)(N)(H)$_2$	−28.3 [11]	41.0 [4]	22.0 [4]	N–(P)(C)(H)	22.7	76.8	40.4
C–(C)(S)(H)$_2$	−23.6 [4]	41.3 [4]	22.5 [4]	N–(P)(C)$_2$	66.7	−14.1	34.2
C$_B$–(H)	13.8 [10]	48.2 [4]	13.6 [4]	*гош*-поправка	3.3		
C$_B$–(O)	−3.8 [10]	−42.7 [4]	16.3 [4]	Фосфор(V)			
C$_B$–(S)	−7.5 [4]	−42.7 [4]	16.3 [4]	PO–(C)(Cl)(F)	−719.4	211.7	68.7
Фосфор(III)				PO–(C)(Cl)$_2$	−487.1	224.1	73.3
C–(P)(C)(H)$_2$	−16.7	38.2	21.8	PO–(C)(F)$_2$	−959.4	199.1	63.7
C–(P)(C)$_2$(H)	1.2	−55.4	19.8	PO–(O)(Cl)$_2$	−348.7	216.9	51.9
C–(P)(C)$_3$	32.4	−6.7	54.3	PO–(O)(F)$_2$	−823.2	190.5	42.4
C–(P)$_2$(H)$_2$	8.6	176.5	52.4	PO–(S)(Cl)$_2$	−351.8	222.8	53.9
C$_B$–(P)	3.3	−26.3	23.7	PO–(C)(O)$_2$	−53.6	−25.0	9.2
P–(C)(H)$_2$	22.5	145.2	33.7	PO–(C)$_2$(Cl)	−609.5	111.3	60.7
P–(C)$_2$(H)	28.6	61.7	31.7	PO–(C)$_3$	−290.3	−1.7	47.4
P–(C)$_3$	24.9	−22.6	33.6	PO–(C)$_2$(O)	−173.9	−12.1	23.9
P–(C)(H)(Cl)	−71.4	176.3	44.8	PO–(C)$_2$(S)	−174.3	−7.4	26.7
P–(C)(Cl)$_2$	−187.6	206.2	60.6	PO–(O)(S)$_2$	66.8	−15.5	−4.0
P–(C)$_2$(Cl)	−85.7	93.2	47.5	PO–(O)$_2$(S)	70.2	−20.1	−6.7
P–(C)(H)(F)	−260.7	164.2	41.1	PO–(O)$_3$	65.9	−25.2	−4.3
P–(C)(F)$_2$	−603.4	184.2	52.6	PO–(S)$_3$	51.5	−18.6	3.4
P–(C)$_2$(F)	−278.3	83.0	43.8	PO–(C$_B$)$_3$	−181.0	−114.2	92.7
P–(O)(C)$_2$	16.2	−34.8	16.2	PS–(C)(F)$_2$	−694.2	211.6	69.2
P–(O)(H)$_2$	29.1	124.0	25.1	PS–(C)(Cl)$_2$	−237.1	236.6	77.9
P–(O)$_3$	−68.6	−70.3	−7.1	PS–(O)(Cl)$_2$	−157.8	213.9	48.9
P–(O)(Cl)$_2$	−219.1	187.3	46.9	PS–(O)(F)$_2$	−623.8	189.8	37.1
P–(O)(F)$_2$	−666.6	165.0	36.2	PS–(C)$_2$(O)	7.7	−16.6	20.3
P–(N)(H)$_2$	30.0	97.2	11.7	PS–(O)(S)$_2$	−12.5	−32.8	27.5
P–(N)$_2$(H)	1.9	−30.6	−11.4	PS–(O)$_2$(S)	64.8	−51.5	−3.6
P–(N)(C)(H)	26.4	86.0	18.1	PS–(O)$_3$	131.0	−62.8	−26.2
P–(N)(C)$_2$	15.3	3.1	20.6	PS–(C)$_3$	−60.0	9.2	53.0
P–(N)(Cl)$_2$	−219.3	171.7	41.4	PS–(C)$_2$(S)	−71.9	−0.1	48.9
P–(N)(F)$_2$	−650.5	154.1	32.9	PS–(S)$_3$	−104.7	−24.0	62.8
P–(N)$_2$(Cl)	−131.9	4.7	7.9	PS–(C$_B$)$_3$	53.2	−119.0	96.6
P–(N)$_3$	−21.1	−173.1	−30.1	C–(PO)(C)(H)$_2$	−19.0	35.6	23.1
P–(C)$_2$(CN)	145.2	106.5	58.4	C–(PO)(C)$_2$(H)	−7.6	−53.1	22.4
P–(C)(CN)$_2$	289.7	233.7	83.5	C–(PS)(C)$_2$(H)	−13.8	−49.5	25.3
P–(N)(CN)$_2$	276.9	196.5	63.1	C–(PS)(C)(H)$_2$	−19.5	33.9	23.1
P–(N)$_2$(CN)	110.3	12.6	16.8	C–(PS)(H)$_2$(Cl)	−36.5	157.9	42.0
P–(C$_B$)(H)$_2$	53.4	130.6	19.9	O–(PO)(C)	−335.7	40.4	30.5
P–(C$_B$)$_3$	119.1	−51.3	2.3	O–(PO)(H)	−405.3	123.0	37.9
P–(S)(H)$_2$	146.3	87.4	9.6	O–(PS)(C)	−271.7	55.0	40.0
P–(S)(C)$_2$	141.2	−73.7	8.8	O–(PO)(C$_B$)	−315.5	42.4	29.8
P–(S)(Cl)$_2$	−64.8	151.7	43.9	S–(PO)(C)	−104.6	51.7	37.4
P–(S)(F)$_2$	−481.3	127.0	33.7	S–(PS)(C)	23.7	55.9	19.7
O–(P)(H)	−241.0	126.8	39.1	S–(PO)(C$_B$)	−69.0	50.7	32.6
O–(P)(C)	−170.3	47.5	26.8				

Обозначения: X = C, O, N, S, P, PO, PS; *гош*-поправка – поправка на 1,4-взаимодействие в аминах [10].

Таблица 3. Сравнение экспериментальных (I) и рассчитанных по групповым вкладам (II) энтальпий образования (кДж/моль) некоторых ФОС

Соединение	$-\Delta_f H°$(I)	$-\Delta_f H°$(II)	Δ
$(C_2H_5)_3P$	49.9 ± 12.8 [1]	150.6	100.7
	152.7 ± 2.8 [14]		–2.1
$(C_2H_5)_2PH$	89.6 ± 2.1 [14]	88.4	–1.2
	112.2 [15]		–23.8
$(C_2H_5)PH_2$	36.5 ± 1.5 [14]	36.0	–0.5
	44.0 [15]		–8.0
$(н\text{-}C_3H_7)_3P$	290.5 [15]	213.3	–77.2
$(н\text{-}C_4H_9)_3P$	391.3 [15]	276.0	–115.3
$(н\text{-}C_3H_7)_2PH$	182.5 [15]	130.2	–52.3
$(н\text{-}C_4H_9)_2PH$	251.7 [15]	172.0	–79.7
$(н\text{-}C_3H_7)PH_2$	78.6 [15]	56.9	–21.7
$(н\text{-}C_4H_9)PH_2$	112.5 [15]	77.8	–34.7
$(н\text{-}C_4H_9O)_3P$	1015.3 [7]	932.0	–83.3
$[(C_2H_5)_2N]_2PCl$	282.0 ± 10.0 [1]	265.8	–16.2
	263.4 [7]		2.4
$S=P(OC_2H_5)_2(SC_2H_5)$	694.4 [8]	671.7	–22.7
$O=P(OC_2H_5)_3$	1186.7 ± 5.9 [16]	1168.3	–18.4
$O=P[OCH(CH_3)_2]_3$	933.7 ± 73.7 [16]	1282.3	348.6

Обозначения: Δ – разность между экспериментальной и рассчитанной величиной.

более надежные результаты, чем расчет по эмпирическим уравнениям [15].

В табл. 3 дано сравнение с экспериментальными данными еще для четырех соединений, не рассматриваемых ранее [2, 3]. Для $[(C_2H_5)_2N]_2PCl$ известны экспериментальные значения $\Delta_f H°_{298}$ из двух работ [1, 7]; как видно из табл. 3, метод групповых вкладов приводит к хорошему согласию с одним из них [7]. Следует обратить внимание, что различие между двумя экспериментальными величинами достигает 20 кДж/моль, что в 2 раза превышает указанную для одной из них погрешность. Для следующих двух соединений, $S=P(OC_2H_5)_2(SC_2H_5)$ и $O=P(OC_2H_5)_3$, наблюдающееся расхождение, по-видимому, также можно отнести к неточности экспериментальных величин. И, наконец, расхождение в 348.6 кДж/моль между экспериментальной и рассчитанной величинами для $O=P[OCH(CH_3)_2]_3$ указывает на то, что ошибка экспериментальной величины во много раз больше указанной авторами. Такой вывод можно сделать опираясь на надежно определенные групповые вклады алканов. Разница между энтальпиями образования $O=P(OC_2H_5)_3$ и $O=P[OCH(CH_3)_2]_3$ определяется группами, не связанными с атомом фосфора:

$$\Delta_f H°_{298}\{O=P(OC_2H_5)_3\} -$$

$$- \Delta_f H°_{298}\{O=P[OCH(CH_3)_2]_3\} = 3[C–(C)(O)(H)_2] -$$

$$- 3[C–(C)_2(O)(H)] - 3[C–(C)(H)_3] = 114 \text{ кДж/моль.}$$

Поскольку значения приведенных групп хорошо известны из литературы [4, 5, 10, 11], то можно с уверенностью предсказать, что энтальпия образования $O=P(OC_2H_5)_3$ должна быть *больше*, чем энтальпия образования $O=P[OCH(CH_3)_2]_3$ на ~115 кДж/моль. Однако, как можно видеть из табл. 3, экспериментальное значение $\Delta_f H°_{298}\{O=P(OC_2H_5)_3\}$ *меньше* экспериментального значения $\Delta_f H°_{298}\{O=P[OCH(CH_3)_2]_3\}$ на 253 кДж/моль, что противоречит принципам групповой аддитивности.

Таким образом, значения 86 групповых вкладов для $\Delta_f H°_{298}$, $S°_{298}$ и $C°_{p,298}$, определенные в настоящей работе, позволяют оценивать термодинамические свойства разнообразных органических соединений фосфора в состоянии окисления 3 и 5 и тем самым существенно расширяют возможности применения метода групповой аддитивности. Ранее в литературе было получено некоторое количество групповых вкладов для $\Delta_f H°_{298}$ [4–8], которое позволяло предсказывать энтальпии образования ряда классов ФОС. Главным недостатком этих величин являлось то, что они часто были основаны на ненадежных экспериментальных данных, погрешности которых, как нами было показано [2, 3], могут достигать 20–100 кДж/моль и даже более. Кроме того, из-за недостатка экспериментальных данных иногда удавалось получить только сумму двух или трех групповых вкладов [6–8], что существенно ограничивало использование таких вкладов. Групповые вклады для $\Delta_f H°_{298}$, полученные в настоящей работе, представляют собой серию взаимосогласованных значений, основанных на результатах неэмпирического расчета достаточно высокого уровня G3X, показавшего хорошее воспроизведение экспериментальных данных для различных соединений [13, 17].

За исключением четырех групповых вкладов для $S°_{int,298}$ [4], величины групповых вкладов ФОС для энтропии и теплоемкости ранее не определялись. Полученные в настоящей работе значения групповых вкладов для $S°_{int,298}$ и $C°_{p,298}$ позволяют оценивать значения энтропии и теплоемкости большого числа ФОС. Однако необходимо помнить, что выполненные расчеты термодинамических функций ряда сложных ФОС с несколькими вращающимися группами могут иметь большую погрешность, и это надо учитывать при использовании метода групповых вкладов для расчета энтропии и теплоемкости таких молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32069).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pilcher G.* // The Chemistry of Organophosphorus Compounds. / Ed. by F.R. Hartley, N. Y.: Wiley, 1990. V. 1. P. 127.
2. *Dorofeeva O.V., Moiseeva N.F.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. № 28. P. 8925.
3. *Dorofeeva O.V., Ryzhova O.N., Zverev V.G.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 2007. V. 811. № 1–3. P. 267.
4. *Benson S.W.* Thermochemical Kinetics. N. Y.: Wiley, 1976.
5. *Benson S.W., Cruickshank F.R., Golden D.M., Haugen G.R., O'Neal H.E., Rodgers A.S., Shaw R., Walsh R.* // Chem. Rev. 1969. V. 69. № 3. P. 279.
6. *Сагадеев Е.В., Сафина Ю.Г.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1565.
7. *Сагадеев Е.В., Сафина Ю.Г.* // Там же. 2004. Т. 78. № 12. С. 2147.
8. *Сагадеев Е.В., Сафина Ю.Г.* // Там же. 2005. Т. 79. № 9. С. 427.
9. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.* Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003.
10. *Cohen N.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. № 6. P. 1411.
11. *Domalski E.S., Hearing E.D.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1993. V. 22. № 4. P. 805.
12. *Furukawa G.T., Reilly M.L., Piccirelli J.H., Tenebaum M.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. A. 1964. V. 68. P. 367.
13. *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 1. P. 108.
14. *Kercher J.P., Gengeliczki Z., Sztaray B., Baer T.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 1. P. 16.
15. *Овчинников В.В., Лаптева Л.И., Киреев М.Г.* // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2004. № 8. С. 1693.
16. *Pedley J.B., Rylance J.* Sussex-N.P.L. Computer Analyzed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds, University of Sussex: 1977.
17. *Dorofeeva O.V., Vishnevskiy Yu.V., Moiseeva N.F.* // Struct. Chem. 2006. V. 17. № 4. P. 383.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1070–1073

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 533.1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ИЗОБАРНОЙ И ИЗОХОРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ В КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ

© 2008 г. А. В. Троценко

Одесская государственная академия холода

E-mail: trotalex@rambler.ru

Поступила в редакцию 02.03.2007 г.

В предположении о ненулевом и конечном значении наклона кривой упругости в критической точке доказано, что значение изохорной теплоемкости в ней не может быть установлено только на основе термодинамики. Из дифференциальных уравнений термодинамики и при использовании для них строгого математического аппарата выведены критические условия чистого вещества. Для критической точки раскрыт ряд неопределенных форм, в состав которых входят изохорная или изобарная теплоемкость либо их производные.

Одним из основных вопросов, связанных с проблемой критической точки чистого вещества, являются значения и особенности в ней изобарной (C_p) и изохорной (C_v) теплоемкостей. В данной работе в качестве моделей термодинамических свойств веществ выбирается аналитическое единое уравнение состояния (ЕУС), описывающее однофазные области и парожидкостное равновесие, включая критическую точку. К аналитическим относятся практически все известные виды ЕУС, в том числе и масштабное уравнение состояния [1], предложенное специально для околокритической области и обеспечивающее корректное асимптотическое поведение термодинамических функций при их стремлении к соответствующим значениям в критической точке.

В дальнейшем под критическими параметрами понимаются значения давления (p_c), удельного объема (v_c), температуры (T_c), определенные из критических условий для конкретно рассматриваемой модели ЕУС. Эти значения, как правило, отличаются от соответствующих опорных величин, принятых при создании ЕУС. Обобщенный алгоритм определения расчетных критических параметров ЕУС изложен в [2].

Цель данной работы заключается в установлении и анализе термодинамических соотношений для изобарной и изохорной теплоемкостей, а также для некоторых производных этих теплоемкостей в критической точке чистых веществ. Реализация указанной цели производится на основе дифференциальных уравнений термодинамики с применением к ним строгого математического аппарата, используя ряд допущений относительно некоторых термодинамических функций в критическом состоянии.

В качестве допущений в данной работе приняты не вызывающие сомнений условия термической устойчивости $C_v^c > 0$, $C_p^c > 0$ и основанное на многочисленных экспериментальных данных предположение о ненулевом и конечном значении наклона кривой упругости в критической точке. Из последнего допущения и доказанного правила Планка – Гиббса [3]

$$(dp_{sat}/dT)^c = (\partial p/\partial T)_v^c = (\partial p/\partial T)_s^c \qquad (1)$$

вытекают неравенства

$$0 < (\partial p/\partial T)_v^c < \infty, \qquad (2)$$

используемые в дальнейшем. В выражениях (1) и (2) p, T, s и v – давление, температура, энтропия и удельный объем соответственно. Индекс "sat" означает состояние насыщения. Верхний или нижний индекс "c" относит рассматриваемую величину к критическому состоянию.

Общеизвестно, что для изобарной теплоемкости в критической точке имеет место

$$C_p^c \longrightarrow \infty. \qquad (3)$$

В то же время еще не существует окончательного ответа на вопрос о наличии или отсутствии разрыва у изохорной теплоемкости в критическом состоянии. Вопрос об особенностях теплоемкости C_v^c, а также ее производных является одной из основных задач, решение которой позволит значительно продвинуть как создание термодинамической теории критического состояния, так и физических моделей, описывающих сингулярности и неопределенности термодинамических функций в этой точке.

Далее рассматривается нахождение значения в критической точке изохорной теплоемкости, вытекающее из ее определения

$$C_v = T(\partial s/\partial T)_v.$$

Из соотношений между частными производными следует:

$$C_v = -T\frac{(\partial v/\partial T)_s}{(\partial v/\partial s)_T} = -T(\partial v/\partial T)_s(\partial s/\partial v)_T. \quad (4)$$

В соответствии с дифференциальным уравнением термодинамики

$$(\partial s/\partial v)_T = (\partial p/\partial T)_v,$$

а также из связи между производными

$$(\partial v/\partial T)_s = (\partial v/\partial T)_p + (\partial v/\partial p)_T(\partial p/\partial T)_s$$

выражение (4) может быть переписано в виде

$$C_v = -T(\partial p/\partial T)_v \times$$
$$\times[(\partial v/\partial T)_p + (\partial v/\partial p)_T(\partial p/\partial T)_s].$$

Умножив и разделив правую часть последнего равенства на $(\partial T/\partial v)_p$, после несложных преобразований можно записать

$$C_v = T(\partial p/\partial T)_v\frac{(\partial T/\partial p)_v(\partial p/\partial T)_s - 1}{(\partial T/\partial v)_p}.$$

Применив последнее выражение к критической точке, в которой согласно правилу Планка–Гиббса (1)

$$(\partial T/\partial p)^c_v(\partial p/\partial T)^c_s = 1$$

получается окончательное выражение для изохорной теплоемкости

$$C^c_v = T_c(\partial p/\partial T)^c_v\frac{0}{(\partial T/\partial v)^c_p}. \quad (5)$$

Дробь в правой части равенства (5) относится к нераскрываемой неопределенности вида 0/0. Поэтому ответ на вопрос, является ли C^c_v конечной или бесконечно большой величиной, в рамках термодинамики не может быть однозначно установлен. Термодинамика критической точки может быть построена как на одном из допущений относительно значения C^c_v, так и одновременно на обоих. Это касается как реальных веществ, так и их математических моделей – единых уравнений состояния. Следовательно, для реальных веществ вполне допустимой является гипотеза о том, что для одних веществ теплоемкость C^c_v стремится к бесконечности, а для других она в критической точке имеет точку максимума.

Установим соотношения между рассматриваемыми теплоемкостями в критической точке. Из определения теплоемкости C_p и дифференциального уравнения Максвелла следует

$$C_p = T\frac{(\partial p/\partial T)_s}{(\partial T/\partial v)_p}.$$

Для критической точки на основе правила Планка–Гиббса (1) последнее равенство может быть записано как

$$C^c_p = T_c\frac{(\partial p/\partial T)^c_v}{(\partial T/\partial v)^c_p}.$$

Из дифференциального уравнения термодинамики, примененного для критического состояния, вытекает

$$C^c_p - C^c_v = T_c\frac{(\partial p/\partial T)^c_v}{(\partial T/\partial v)^c_p}.$$

Сравнивая последние два выражения, можно записать равенство

$$C^c_p - C^c_v = C^c_p. \quad (6)$$

Соотношение (6) является очевидным, если допустить, что изохорная теплоемкость в критической точке принимает конечное значение. Но его анализ при $C^c_v = \infty$ является затруднительным. В любом случае, разделив обе части равенства (6) на C^c_p, несложно получить

$$C^c_v/C^c_p = 0. \quad (7)$$

Бесконечно большое значение теплоемкости C^c_p и нераскрываемое значение теплоемкости C^c_v являются одними из причин, возникающих в критической точке неопределенностей. В работе [4] получены следующие соотношения такого рода для теплоемкостей C^c_v и C^c_p

$$C^c_v(\partial p/\partial v)^c_T = 0, \quad C^c_v(\partial T/\partial v)^c_p = 0, \quad (8)$$

$$C^c_p(\partial p/\partial v)^c_T = -T_c(\partial p/\partial T)^{c^2}_v,$$
$$C^c_p(\partial T/\partial v)^c_p = T_c(\partial p/\partial T)^c_v. \quad (9)$$

Следовательно, даже если в рассматриваемой точке теплоемкость C_v принимает бесконечно большое значение, предел возникающих в ней неопределенностей типа $\infty \cdot 0$ в соответствии с выражениями (8) равен нулю.

Так как в критической точке имеет место неравенство $C_v > 0$, то из равенств (8) следуют известные первые критические условия (для частных производных первого порядка)

$$(\partial p/\partial v)^c_T = 0, \quad (\partial T/\partial v)^c_p = 0. \quad (10)$$

Таким образом, соотношения (9) представляют собой раскрытые неопределенности типа $\infty \cdot 0$.

На основании равенств (9) несложно получить следующие зависимости для изобарной теплоемкости, которые могут быть применены при раскрытии неопределенностей в критическом состоянии

$$C_p^c[(\partial T/\partial v)_p^c]^n = 0, \quad n > 1, \tag{11}$$

$$C_p^c[(\partial p/\partial v)_T^c]^n = 0, \quad n > 1. \tag{12}$$

Получим значение для произведения $C_v^c(\partial^2 T/\partial v^2)_p^c$, воспользовавшись дифференциальным уравнением термодинамики, переписанным в виде

$$C_v = C_p - T(\partial p/\partial T)_v(\partial v/\partial T)_p.$$

Из последнего выражения следует

$$C_v(\partial^2 T/\partial v^2)_p = C_p(\partial^2 T/\partial v^2)_p - \\ - T(\partial p/\partial T)_v(\partial v/\partial T)_p(\partial^2 T/\partial v^2)_p. \tag{13}$$

Используя связь между производными второго порядка

$$(\partial^2 T/\partial v^2)_p = -(\partial^2 v/\partial T^2)_p(\partial T/\partial v)_p^3, \tag{14}$$

равенство (13) может быть переписано как

$$C_v(\partial^2 T/\partial v^2)_p = -C_p(\partial^2 v/\partial T^2)_p(\partial T/\partial v)_p^3 + \\ + T(\partial p/\partial T)_v(\partial^2 v/\partial T^2)_p(\partial T/\partial v)_p^2.$$

Применив данное соотношение к критической точке, с учетом второго соотношения в (9) нетрудно получить

$$C_v^c(\partial^2 T/\partial v^2)_p^c = -T_c(\partial p/\partial T)_v^c(\partial^2 v/\partial T^2)_p^c \times \\ \times (\partial T/\partial v)_p^{c^2} + T_c(\partial p/\partial T)_v^c(\partial^2 v/\partial T^2)_p^c(\partial T/\partial v)_p^{c^2},$$

т.е.

$$C_v^c(\partial^2 T/\partial v^2)_p^c = 0. \tag{15}$$

Аналогичным способом доказывается, что в критической точке имеет место

$$C_v^c(\partial^2 p/\partial v^2)_T^c = 0. \tag{16}$$

Из выражений (15) и (16) непосредственно следуют вторые критические условия (для частных производных второго порядка)

$$(\partial^2 T/\partial v^2)_p^c = 0, \quad (\partial^2 p/\partial v^2)_T^c = 0. \tag{17}$$

Таким образом, полученные выше критические условия вытекают из дифференциальных соотношений термодинамики, условий термической устойчивости чистого вещества и правила Планка–Гиббса. Поэтому в данном случае строгость их вывода ограничена лишь допущениями, принятыми при доказательстве выражений (1), и неравенствами (2). Это позволяет считать, что критические условия носят общий характер и справедливы как для разных индивидуальных веществ, так и для различных моделей ЕУС.

Известные теоретические методы обоснования критических условий используют либо разложение в ряд выражений условий устойчивости однородной системы [5], либо фундаментальное уравнение термодинамики [6].

В первом случае фактически постулируется первое из равенств (10), а вывод выражения (17) обусловлен целым рядом предположений. В частности, полагается $(\partial^3 p/\partial v^3)_T^c < 0$ при том, что вопрос о знаке и значении производной $(\partial^3 p/\partial v^3)_T^c$ остается дискуссионным.

Во втором случае полученные для критической точки выражения являются следствием общих условий стабильности, с предположением о значимости только вариаций до второго порядка включительно. При этом "особенно громоздко доказательство их идентичности" [6] с уравнениями (10), (17).

Еще один способ обоснования критических условий чистого вещества основан на результатах экспериментальных исследований [7].

Приведенное в настоящей работе их доказательство показывает, что, ограничившись упомянутыми ранее допущениями, можно строго вывести условия для критической точки.

Выражение для производной $(\partial C_p/\partial p)_T$ в критической точке может быть найдено из дифференциального уравнения

$$(\partial C_p/\partial p)_T = -T(\partial^2 v/\partial T^2)_p. \tag{18}$$

Данное уравнение, с учетом взаимосвязи между обратными производными второго порядка

$$(\partial^2 v/\partial T^2)_p = -(\partial^2 T/\partial v^2)_p(\partial v/\partial T)_p^3,$$

преобразуется в рассматриваемой точке к виду

$$(\partial C_p/\partial p)_T^c = T_c\frac{(\partial^2 T/\partial v^2)_p^c}{[(\partial T/\partial v)_p^c]^3} = \\ = T_c\frac{(\partial^2 T/\partial v^2)_p^c}{(\partial T/\partial v)_p^c}\frac{1}{[(\partial T/\partial v)_p^c]^2}. \tag{19}$$

Как показано в работе [8], в критическом состоянии имеет место

$$\frac{(\partial^2 T/\partial v^2)_p^c}{(\partial T/\partial v)_p^c} = \infty.$$

Кроме того, из равенства (10) вытекает

$$1/[(\partial T/\partial v)_p^c]^2 = \infty.$$

Таким образом, на основании двух последних равенств можно записать

$$(\partial C_p/\partial p)_T^c = \infty. \quad (20)$$

Непосредственно из уравнения (18) следует

$$(\partial^2 v/\partial T^2)_p^c = -\infty.$$

Анализ выражения (19) приводит к следующей зависимости при $n = 1, 2,\ldots$

$$(\partial C_p/\partial p)_T^c[(\partial T/\partial v)_p^c]^n = \begin{cases}\infty, & n \le 2\\ 0, & n \ge 3.\end{cases} \quad (21)$$

Из равенств (11) и (21) нетрудно получить

$$\frac{C_p^c}{(\partial C_p/\partial p)_T^c} = \frac{C_p^c[(\partial T/\partial v)_p^c]^2}{(\partial C_p/\partial p)_T^c[(\partial T/\partial v)_p^c]^2} = \frac{0}{\infty} = 0. \quad (22)$$

Значение производной $(\partial C_p/\partial v)_T$ в критической точке устанавливается на основе зависимости

$$(\partial C_p/\partial v)_T = (\partial C_p/\partial p)_T(\partial p/\partial v)_T =$$
$$= -(\partial C_p/\partial p)_T(\partial T/\partial v)_p(\partial p/\partial T)_v.$$

Используя соотношение (21) при $n = 1$ и условие (1) можно записать

$$(\partial C_p/\partial v)_T^c = -\infty. \quad (23)$$

Из выражения

$$(\partial C_p/\partial v)_p^c[(\partial T/\partial v)_p^c]^n =$$
$$= (\partial C_p/\partial p)_T^c[(\partial T/\partial v)_p^c]^{n+1}[-(\partial p/\partial T)_v^c]^{n+1}$$

и равенства (21) вытекает при $n = 1, 2,\ldots$

$$(\partial C_p/\partial v)_T^c[(\partial T/\partial v)_p^c]^n = \begin{cases}\infty, & n \le 1\\ 0, & n \ge 2.\end{cases} \quad (24)$$

Соотношение между производными изобарной теплоемкости в критической точке определяется из

$$\frac{(\partial C_p/\partial v)_T^c}{(\partial C_p/\partial p)_T^c} = (\partial p/\partial v)_T^c = 0. \quad (25)$$

Найдем $C_p^c(\partial^2 T/\partial v^2)_p^c$, являющееся неопределенностью типа $\infty \cdot 0$, для чего воспользуемся зависимостью (14)

$$C_p(\partial^2 T/\partial v^2)_p = \quad (26)$$
$$= -(\partial^2 v/\partial T^2)_p(\partial T/\partial v)_p^2 C_p(\partial T/\partial v)_p.$$

Из дифференциального соотношения (18) следует

$$-(\partial^2 v/\partial T^2)_p = \frac{(\partial C_p/\partial p)_T}{T}.$$

Тогда записанное для критического состояния выражение (26) с учетом второго равенства в (9) и соотношения (21), а также после некоторых преобразований примет вид

$$C_p^c(\partial^2 T/\partial v^2)_p^c = \quad (27)$$
$$= (\partial p/\partial T)_v^c(\partial C_p/\partial p)_T^c[(\partial T/\partial v)_p^c]^2 = \infty.$$

Аналогично можно получить и для другой неопределенности типа $\infty \cdot 0$

$$C_p^c(\partial^2 p/\partial v^2)_T^c = \infty.$$

Найдем $(\partial C_p/\partial p)_T^c(\partial^2 T/\partial v^2)_p^c$, используя (22)

$$\frac{C_p^c(\partial^2 T/\partial v^2)_p^c}{(\partial C_p/\partial p)_T^c(\partial^2 T/\partial v^2)_p^c} = 0.$$

Так как в соответствии с (27) числитель дроби последнего выражения равен ∞, то остается принять

$$(\partial C_p/\partial p)_T^c(\partial^2 T/\partial v^2)_p^c = \infty.$$

Приведенные соотношения, связывающие теплоемкости C_p и C_v, а также ряд их производных с другими термодинамическими функциями в критической точке, получены на основе дифференциальных уравнений термодинамики и строгих математических зависимостей для них. Поэтому они имеют общий характер и применимы к любым математическим моделям чистых веществ в виде ЕУС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анисимов В.В., Рабинович В.А., Сычев В.В.* Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. М.: Энергоатомиздат, 1990. С. 190.
2. *Троценко А.В., Валякина А.В.* // Технические газы. 2005. № 4. С. 50.
3. *Троценко А.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 1507.
4. *Троценко А.В.* // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 586.
5. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высш. школа, 1976. С. 447.
6. *Мюнстер А.* Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971. С. 295.
7. *Сычев В.В.* Дифференциальные уравнения термодинамики. 2-е изд., перераб. М.: Высш. школа, 1991. С. 224.
8. *Троценко А.В.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 800.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1074–1077

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИРОДНЫХ ЖЕЛЕЗИСТО-ЛИТИЕВЫХ СЛЮД

© 2008 г. Л. П. Огородова*, И. А. Киселева*, Л. В. Мельчакова*, Т. Н. Шурига**

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет*

***Всероссийский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, Москва*

E-mail: logor@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 06.03.2007 г.

На высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Кальве проведено термохимическое изучение природных литиевых слюд – железистых полилитионита и лепидолита. Методом расплавной калориметрии растворения экспериментально определены их энтальпии образования из элементов $\Delta_f H^\circ_{el}$ (298.15 K): –5989.3 ± 9.6 и –5981.3 ± 6.3 кДж/моль соответственно. Методом "сброса" получены экспериментальные данные по приращениям энтальпии этих слюд в интервале 444–973 K и рассчитаны уравнения температурных зависимостей теплоемкости и теплосодержаний для Fe-полилитионита и Fe-лепидолита. Оценены значения S°(298.15 K) и рассчитаны величины $\Delta_f G^\circ_{el}$ (298.15 K) и термодинамических функций изученных слюд в интервале 298.15–1000 K.

Железисто-литиевые слюды, широко распространенные в редкометальных гранитах, пегматитах и грейзенах, – основное сырье для получения лития и сопутствующих ему рубидия и цезия. Экспериментальное изучение термодинамических свойств литиевых слюд было начато нами с маложелезистых (не более 0.5 мас. % суммарного железа) разновидностей. В [1, 2] на адиабатическом калориметре в интервале 5.5–300 K были измерены низкотемпературные теплоемкости и рассчитаны значения стандартных энтропий лепидолита и полилитионита, в [3, 4] измерены высокотемпературные приращения энтальпии в интервале 298.15–1000 K и определены энтальпии образования этих минералов. Настоящая работа посвящена термохимическому исследованию слюд железисто-литиевого состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика образцов. Для термохимического изучения были выбраны природные образцы железистого полилитионита из щелочных гранитов никелево-танталового Улуг-Танзекского месторождения (Юго-Восточная Тува, Россия) и железистого лепидолита из оловоносного грейзена Этыкинского месторождения (Забайкалье, Россия). Полные химические анализы исследованных образцов были выполнены в химической лаборатории ВИМС'а. Определение содержания Li, Rb и Cs методом пламенной фотометрии проводилось в ядерно-физической лаборатории ВИМС'а. Результаты исследования составов минералов представлены в табл. 1. Кристаллохимические формулы, рассчитанные на 22 заряда, имеют вид для железистого полилитионита: $(K_{0.98}Na_{0.02}Rb_{0.05})(Li_{1.54}Al_{0.89}Fe^{2+}_{0.49}Mn_{0.01}Ti_{0.01})[Si_{3.70}Al_{0.30}O_{10}]O_{0.08}F_{1.54}(OH)_{0.30}$ (M = 413.791 г/моль) и для железистого лепидолита: $(K_{0.88}Na_{0.01}Rb_{0.03}Ca_{0.02})(Li_{1.13}Al_{1.02}Fe^{2+}_{0.51}Mg_{0.16}Mn_{0.05}Ti_{0.01})[Si_{3.37}Al_{0.63}O_{10}]F_{1.55}(OH)_{0.45}$ (M = 417.707 г/моль). Все полученные в работе термодинамические параметры рассчитаны на приведенные выше фор-

Таблица 1. Химический состав Fe-лепидолита (I) и Fe-полилитионита (II) (мас. %)

Компонент	I	II	Компонент	I	II	Компонент	I	II
SiO_2	48.19	53.48	MgO	1.56	–	Cs_2O	0.035	0.005
TiO_2	0.11	0.18	CaO	0.32	–	Li_2O	4.00	5.50
Al_2O_3	19.98	14.60	Na_2O	0.07	0.13	F	6.99	7.05
FeO	8.69	8.37	K_2O	9.92	11.15	H_2O^+	0.96	0.65
MnO	0.87	0.23	Rb_2O	0.76	1.00	H_2O^-	0.16	0.15

мулы минералов. Структурные исследования проводились рентгенографическими методами в кристаллохимической лаборатории ВИМС'а и электронографическим методом в ИГЕМ АН СССР. Были определены политипная модификация железисто-литиевых слюд –1*M* и параметры элементарных ячеек для Fe-полилитионита: a = 5.18 Å, b = 8.98 Å, c = 10.00 Å, β = = 100.75°; для Fe-лепидолита: a = 5.23 Å, b = = 9.04 Å, c = 10.05 Å, β = 100.42°, полученные величины типичны для этих минералов.

Методики калориметрических экспериментов. Термохимическое исследование железисто-литиевых слюд проводили на высокотемпературном (1000°C) теплопроводящем микрокалориметре Тиана–Кальве ("Setaram", Франция), описанном в [5]. Энтальпию образования определяли методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения. Для растворения использовали метод "сброса", позволяющий измерять совместно теплосодержание образца и энтальпию его растворения [$H°$(973 K) – $H°$(298.15 K) + $\Delta_{раств}H°$(973 K)]. С этой целью образец массой 1.5–5 ($\pm 2 \times 10^{-3}$) мг сбрасывали от комнатной температуры в расплав-растворитель состава $2PbO \cdot B_2O_3$, находящийся в калориметре при 973 K. Приращения энтальпии [$H°(T)$ – – $H°$(298.15 K)] при 444, 510, 568, 668, 741, 777, 834 и 973 K измеряли методом "сброса" образцов массой 1.5–5 мг в калориметр, не содержащий расплава. Для удаления небольшого количества "низкой" (адсорбированной) воды все образцы перед экспериментами прокаливали при 150°C. Калибровку прибора проводили также сбросом эталонных веществ: платины (в экспериментах по растворению) и корунда α-Al_2O_3 (при измерении теплосодержаний), необходимые термохимические данные для них заимствовали из [6]. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2. Экспериментальные калориметрические данные ($H°(T)$ – $H°$(298.15 K)) для изученных природных слюд (кДж/моль)

T, K	Fe-лепидолит	Fe-полилитионит
444	53.73 ± 1.40 (7)	54.52 ± 3.53 (7)
510	79.59 ± 4.44 (8)	78.17 ± 3.48 (6)
568	104.13 ± 1.72 (7)	105.12 ± 4.34 (7)
668	151.04 ± 3.91 (7)	149.47 ± 3.44 (10)
741	186.72 ± 3.73 (8)	180.49 ± 2.55 (7)
777	198.57 ± 4.07 (10)	203.25 ± 4.30 (9)
834	228.84 ± 13.23 (6)	216.92 ± 3.80 (8)
973		295.01 ± 7.27 (6)

Примечание. Погрешности выражены 95%-ным доверительным интервалом, в скобках приведено количество проведенных измерений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. На основании экспериментальных данных по приращениям энтальпии [$H°(T)$ – – $H°$(298.15 K)] изученных минералов (табл. 2) были рассчитаны уравнения температурных зависимостей теплоемкостей и теплосодержаний природных железисто-литиевых слюд.

Для железистого полилитионита в интервале 298.15–973 K

$$C_p^\circ(T), \text{ Дж/(K моль)} = 367.25 + 134.22 \times 10^{-3}T - 64.02 \times 10^5 T^{-2},$$

$$H°(T)–H°(298.15\text{ K}), \text{ Дж/моль} = 367.25T + 67.11 \times 10^{-3}T^2 + 64.02 \times 10^5 T^{-1} - 136935,$$

максимальная ошибка аппроксимации 2.0%;

для железистого лепидолита в интервале 298.15–834 K

$$C_p^\circ(T), \text{ Дж/(K моль)} = 286.19 + 271.76 \times 10^{-3}T - 26.82 \times 10^5 T^{-2},$$

$$H°(T) - H°(298.15\text{ K}), \text{ Дж/моль} = 286.19T + 135.88 \times 10^{-3}T^2 + 26.82 \times 10^5 T^{-1} - 106401,$$

максимальная ошибка аппроксимации 1.1%.

Энтальпии образования. С использованием полученных экспериментальных значений [$H°$(973 K) – $H°$(298.15 K) + $\Delta_{раств}H°$(973 K)] = = 523.7 ± 8.4(6) и 460.9 ± 15.0(6) кДж/моль для Fe-лепидолита и Fe-полилитионита соответственно были рассчитаны величины их стандартных энтальпий образования из соответствующих оксидов и фторидов и элементов:

$$0.49K_2O + 0.01Na_2O + 0.025Rb_2O + 1.54LiF + 0.01MnO + 0.01TiO_2 + 0.245Fe_2O_3 + 0.595Al_2O_3 + 3.70SiO_2 + 0.15H_2O =$$

$$= (K_{0.98}Na_{0.02}Rb_{0.05})(Li_{1.54}Al_{0.89}Fe^{2+}_{0.49}Mn_{0.01}Ti_{0.01})[Si_{3.70}Al_{0.30}O_{10}]O_{0.08}F_{1.54}(OH)_{0.30}, \quad (1)$$

$$0.44K_2O + 0.005Na_2O + 0.015Rb_2O + 1.13LiF + 0.02CaO + 0.16MgO + 0.05MnO + 0.01TiO_2 + 0.255Fe_2O_3 + 0.755Al_2O_3 + 0.14AlF_3 + 3.37\,SiO_2 + 0.225H_2O =$$

$$= (K_{0.88}Na_{0.01}Rb_{0.03}Ca_{0.02})(Li_{1.13}Al_{1.02}Fe^{2+}_{0.51}Mg_{0.16}Mn_{0.05}Ti_{0.01}[Si_{3.37}Al_{0.63}O_{10}]F_{1.55}(OH)_{0.45}. \quad (2)$$

Таблица 3. Термохимические данные, используемые в расчетах энтальпии образования изученных слюд (кДж/моль)

Вещество	ΔH	$-\Delta_f H^\circ_{el}$ (298.15 K) [6]
Na_2O(к)	–111.8 ± 0.8 [7]	414.8 ± 0.3
K_2O(к)	–193.7 ± 1.1 [7]	363.2 ± 2.1
Rb_2O(к)	–223.2 ± 1.2 [8]	338.0 ± 8.0 [9]
CaO(к)	–21.78 ± 0.29	635.1 ± 0.9
MgO(к)	36.38 ± 0.59	601.6 ± 0.3
MnO(к)	43.1 ± 0.8 [10]	385.2 ± 0.5
Fe_2O_3(к)	171.6 ± 1.9	826.2 ± 1.3
Al_2O_3(корунд)	107.38 ± 0.59	1675.7 ± 1.3
SiO_2(кварц)	39.43 ± 0.21	910.7 ± 1.0
TiO_2(рутил)	54.36 ± 1.47 [11]	944.0 ± 0.8
LiF(к)	92.8 ± 1.2	616.9 ± 0.8 [9]
AlF_3(к)	92.72 ± 0.79	573.6 ± 0.7 [9]
H_2O(ж)	40.9 ± 2.5	285.8 ± 0.1

Примечание. Значения ΔH = [H°(973 K) – H°(298.15 K) + + $\Delta_{раств}H^\circ$(973 K)] для CaO(к), MgO(к), Fe_2O_3(к), α-Al_2O_3(к) и SiO_2(к) рассчитаны с использованием справочных данных по [H°(973 K) – H°(298.15 K)] [6] и экспериментальных данных по $\Delta_{раств}H^\circ$(973 K) из [5], [12], [13], [14] и [5] соответственно; значения ΔH для LiF(к) и AlF_3(к) рассчитаны с использованием справочных данных по [H°(973 K) – H°(298.15 K)] [9] и экспериментальных данных по $\Delta_{раств}H^\circ$(973 K) из [15] и [16] соответственно; значение ΔH для H_2O(ж) рассчитано нами в [17].

Расчет проводился по формулам:

$$\Delta_r H^\circ(298.15\ \text{K}) = \Sigma\nu_i[H^\circ(973\ \text{K}) - H^\circ(298.15\ \text{K}) + \Delta_{раств}H^\circ(973\ \text{K})]_{компонент_i} - [H^\circ(973\ \text{K}) - H^\circ(298.15\ \text{K}) + \Delta_{раств}H^\circ 973\ \text{K}]_{слюды}, \quad (3)$$

$$\Delta_f H^\circ_{el}(298.15\ \text{K})_{слюды} = \Delta_r H^\circ(298.15\ \text{K}) + \Sigma\nu_i\Delta_f H^\circ_{el}(298.15\ \text{K})_{компонент_i}, \quad (4)$$

где ν_i – стехиометрические коэффициенты в уравнениях (1) и (2). В расчетах было принято, что все имеющееся в слюдах в небольшом количестве железо трехвалентно. Необходимые термохимические данные для соответствующих компонентов (оксидов и фторидов) представлены в табл. 3. Полученные значения энтальпий образования железисто-литиевых слюд приведены в табл. 4.

Энтропия. Для расчета энергии Гиббса образования изученных минералов из элементов необходимы значения их стандартных энтропий, отсутствующие в литературе. Для полилитионита и лепидолита с малым содержанием железа величины калориметрической энтропии определены по результатам измерения низкотемпературной теплоемкости (313.0 ± 2.0 и 312.6 ± 0.6 Дж/(К моль) соответственно [1, 2]). Используя эти данные, мы оценили значения S°(298.15 K) для изученных железисто-литиевых слюд, введя поправки на небольшое различие их химических составов по аддитивной схеме; необходимые для расчета данные заимствовали из [6, 9]. Полученные значения приведены в табл. 5, 6. Как отмечается в [18], характерной особенностью структуры литиевых слюд является четко выраженная упорядоченность в расположении катионов по октаэдрическим позициям, однако в тетраэдрических позициях слюд политипных модификаций 1*M* Al–Si упорядоченность отсутствует. В работе [19] вклад конфигурационной энтропии, возникающий за счет такой разупорядоченности, оценивается равным 11.5 Дж/(К моль) для полилитионита и 28.7 Дж/(К моль) для лепидолита. Полученные суммарные величины абсолютных энтропий изученных слюд приведены в табл. 4.

Энергии Гиббса. Используя рассчитанные таким образом значения стандартных энтропий железистого полилитионита и железистого лепидолита и справочные данные [6, 9], мы получили значения $\Delta_f G^\circ_{el}$(298.15 K) для изученных минералов (табл. 4). В табл. 5 и 6 приведены рассчитанные на основании полученных высокотемпературных теплоемкостей и оцененных значений энтропий термодинамические функции железистого полилитионита и железистого лепидолита при высоких температурах.

Полученные в работе первые термодинамические данные для природных железисто-литиевых слюд могут быть использованы для термодинамического моделирования процессов природного минералообразования.

Таблица 4. Термодинамические свойства изученных железисто-литиевых слюд

Слюда	$-\Delta_f H^\circ_{el}$ (298.15 K), кДж/моль	S°(298.15 K), Дж/(К моль)	$-\Delta_f G^\circ_{el}$ (298.15 K), кДж/моль
Fe-полилитионит	5989.3 ± 9.6	345	5654
Fe-лепидолит	5981.3 ± 6.3	358	5646

Примечание. Значения S°(298.15 K и $\Delta_f G^\circ_{el}$ (298.15 K) оценены в данной работе; значения S°(298.15 K) включают дополнительные вклады конфигурационной энтропии: 11.5 Дж/(К моль) – для полилитионита и 28.7 Дж/(К моль) – для лепидолита [9].

Таблица 5. Термодинамические функции железистого полилитионита при высоких температурах

T, K	$H°(T) - H°(298.15\ K)$, Дж/моль	C_p°	$S°(T)$	$-[G°(T) - H°(298.15\ K)]/T$
		Дж/(К моль)		
298.15	0	335.24	333.20	333.20
400	36708	380.92	438.79	347.02
500	76272	408.75	526.96	374.41
600	118245	430.00	603.42	406.35
700	162169	448.14	671.10	439.43
800	207817	464.62	732.03	472.26
900	255062	480.14	787.66	504.25
1000	303826	495.06	839.02	535.19

Таблица 6. Термодинамические функции железистого лепидолита при высоких температурах

T, K	$H°(T) - H°(298.15\ K)$, Дж/моль	C_p°	$S°(T)$	$-[G°(T) - H°(298.15\ K)]/T$
		Дж/(К моль)		
298.15	0	337.05	329.20	329.20
400	36521	378.14	434.28	342.98
500	76028	411.35	522.30	370.24
600	118701	441.80	600.02	402.18
700	164346	470.95	670.32	435.54
800	212869	499.41	735.07	468.99
900	264215	527.47	795.52	501.94

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06–05–64305).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пауков И.Е., Ковалевская Ю.А., Киселева И.А., Шурига Т.Н.* // Геохимия. 2007. № 5. С. 559.
2. *Пауков И.Е., Ковалевская Ю.А., Киселева И.А. и др.* // Там же. 2007. № 9. С. 1008.
3. *Ogorodova L.P., Kiseleva I.A., Melchakova L.V., Shuriga T.N.* // Thermochim. Acta. 2005. V. 435. P. 68.
4. *Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Шурига Т.Н.* // Геохимия. 2006. № 11. С. 1243.
5. *Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чигарева О.Г.* // Там же. 1979. № 12. С. 1811.
6. *Robie R.A., Hemingway B.S.* // U.S. Geol. Surv. Bull. 1995. № 2131. 461 p.
7. *Kiseleva I.A., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A.* // Amer. Mineralogist. 2001. V. 86. P. 448.
8. *Yang S., Navrotsky A.* // Micropor. and Mesopor. Mater. 2000. V. 37. P. 175.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. 1982. Т. IV. Кн. 2. 559 с.
10. *Fritsch S., Navrotsky A.* // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79 (7). P. 1761.
11. *Xirouchakis D., Fritsch S., Putnam R.L. et al.* // Amer. Mineralogist. 1997. V. 82. P. 754.
12. *Navrotsky A., Coons W.J.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1976. V. 40. P. 1281.
13. *Киселева И.А.* // Геохимия. 1976. № 6. С. 845.
14. *Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A.* // Thermochim. Acta. 2003. V. 403. P. 251.
15. *Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Peretyazhko I.S.* // Ibid. 2004. V. 419. P. 211.
16. *Westrich R.R., Navrotsky A.* // Amer. J. Sci. 1981. V. 281. P. 1091.
17. *Киселева И.А., Огородова Л.П.* // Геохимия. 1983. № 12. С. 1745.
18. Минералы. Справочник / Под ред. Ф.В. Чухрова. Т. IV. Вып. I. М.: Наука, 1992. 598 с.
19. *Ulbrich H.H., Waldbaum D.R.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1976. V. 40. P. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1078–1082

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.017

ЗАКОН ГИББСА–КОНОВАЛОВА В ПРОСТЫХ ОСОБЫХ ТОЧКАХ ДИАГРАММ ДВУХФАЗНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

© 2008 г. Л. А. Серафимов, О. Б. Разова, А. В. Фролкова, Т. В. Челюскина

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

E-mail: serafimov@list.ru

Поступила в редакцию 20.03.2007 г.

Проведено доказательство соблюдения закона Гиббса–Коновалова для всех простых особых точек двухфазных многокомпонентных систем.

Основные законы теории гетерогенных систем описывают взаимосвязь между изменением состава, давления и температуры сосуществующих фаз. Сюда относятся и законы, теоретически выведенные и подтвержденные экспериментально Д.П. Коноваловым (1881–1884). Д.П. Коновалов сформулировал второй закон (его еще называют законом Гиббса–Коновалова, так как в общей форме он был доказан Гиббсом [1]) следующим образом [2]: "В пунктах, соответствующих maximum'у или minimum'у кривой упругости пара, как функции процентного состава жидкости, пар имеет тот же состав, как и жидкость". Рассматривая бинарные двухфазные системы, автор разделил растворы на три группы: 1) зеотропные системы, т.е. системы, чьи кривые упругости пара не имеют ни максимума, ни минимума; 2) растворы с максимумом на кривой упругости пара; 3) с минимумом. Закон применим только к двум последним случаям, т.е. азеотропным смесям.

Дж.В. Гиббс распространил второй закон Коновалова на многокомпонентные системы [1]. Приведем его формулировку закона [3]: "...при постоянной температуре давление в общем случае имеет максимум или минимум, когда обе фазы идентичны по составу. Точно так же температура двух сосуществующих фаз имеет при постоянном давлении максимум или минимум, если состав обеих фаз один и тот же".

В дальнейшем многими исследователями поднимался вопрос соблюдения закона Гиббса–Коновалова, несколько менялась его первоначальная формулировка. Формулировка закона Гиббса–Коновалова для многокомпонентной системы приведена в работе [4]: "Если многокомпонентная двухфазная система имеет экстремумы давления (при постоянстве температуры) и температуры (при постоянстве давления), то составы сосуществующих фаз одинаковы". При этом условия экстремумов давления и температуры n-компонентной двухфазной системы представлены следующим образом:

$$(dp)_T = \sum_{k=1}^{n-1} \left(\frac{dp}{dx_k}\right)_{T, x_{i\neq k}} dx_k = 0,$$

$$(dT)_p = \sum_{k=1}^{n-1} \left(\frac{dT}{dx_k}\right)_{p, x_{i\neq k}} dx_k = 0.$$

На основании этих условий сделан вывод о равенстве нулю производных температуры или давления по составу жидкой фазы в случае, когда давление при постоянстве температуры, а температура при постоянстве давления принимают экстремальные значения. Автор также подчеркивает, что экстремумы p и T могут наблюдаться только в тех случаях, когда каждая фаза содержит все компоненты.

Закон Гиббса–Коновалова, рассмотренный в [5], представлен с использованием понятия безразличного состояния. Закон формулируется следующим образом: "Если при каком-либо изотермическом равновесном смещении система проходит через безразличное состояние, то давление при этом проходит через экстремальное значение. Если в каком-либо изобарном равновесном смещении система проходит через безразличное состояние, то температура при этом проходит через экстремальное значение". Авторы исследуют применение закона в случае граничных азеотропов (граничная особая точка характеризуется тем, что для ряда компонентов реализуется равенство нулю их концентраций; для вершин концентрационного симплекса характерно равенство нулю концентраций всех компонентов, кроме одного) трехкомпонентной системы и делают вывод, что закон Гиббса–Коновалова применим лишь к абсолютным аналитическим экстремумам, т.е. тройной азеотроп в отличие от бинарного – это абсолютный экстремум, поэтому он и подчиняется закону Гиббса–Коновалова.

Автор [6] исходит из определения азеотропа как смеси, обладающей свойством образовывать равновесный пар, по составу тождественный с составом жидкости. Подставляет математическое выражение этого определения $x_1'' = x_1'$, $x_2'' = x_2'$, $x_3'' = x_3'$ в уравнение равновесия для трехкомпонентной системы при условии постоянства температуры, полученное А.В. Сторонкиным. С учетом того, что при равновесии термодинамический потенциал имеет минимальное значение (следовательно, его вторая производная не равна нулю), а рассматриваемые температуры ниже критических, получает для азеотропной смеси: $d\pi = 0$. Здесь π – общее давление пара смеси, x – молярные доли, два штриха относятся к паровой фазе, один – к жидкой.

В монографии [7] закон Гиббса–Коновалова рассматривается применительно к системам расплав – твердое вещество. Для этой системы приводится следующая формулировка закона: "Состав обеих фаз (ж и α), находящихся в равновесии при температуре максимума, одинаков. При этой температуре система ведет себя как однокомпонентная. При всех прочих температурах двухфазного равновесия ж $\Leftrightarrow$ α составы сосуществующих фаз в тройной системе различны" (ж – область жидкости, α – область твердого раствора). Автор отмечает, что диаграмма состояния с непрерывным рядом твердых растворов с минимальной точкой на поверхностях ликвидуса и солидуса принципиально не отличается от диаграммы с максимальной точкой. Рассматривая диаграмму состояния с седловинной точкой на поверхностях ликвидуса и солидуса, автор отмечает следующее: "В этой точке, как и в точках максимума и минимума, система ведет себя как однокомпонентная".

Анализируя литературные данные по трехкомпонентным системам, отметим, что современная трактовка закона Гиббса–Коновалова различными авторами напрямую связана с использованием понятия аналитического экстремума, что приводит к некорректным формулировкам для случая граничных простых особых точек. Отметим, что к простым особым точкам относятся точки азеотропов и чистых компонентов, при этом определитель матрицы, составленной из первых членов линейного приближения системы дифференциальных уравнений, описывающих траектории открытого равновесного испарения двухфазных n-компонентных систем, не равен нулю.

Как было показано выше, в своих работах Дж.В. Гиббс формулирует обсуждаемый закон, используя общие понятия максимума и минимума. В целом ни в одной из работ не проведено полного исследования по соблюдению закона Гиббса–Коновалова в простых граничных особых точках многокомпонентных систем, что приводит к необходимости подробного изучения данного вопроса.

Для уточнения математических терминов воспользуемся классическим математическим источником [8]. Обратимся к понятию экстремума: "Точки максимума и минимума – точки, в которых действительная функция принимает наибольшее или наименьшее значения на области определения, такие точки называют также точками абсолютного максимума или абсолютного минимума. Если функция f определена на топологическом пространстве X, то точка x_0 называется точкой локального максимума (локального минимума), если существует такая окрестность $U \subset X$ точки x_0, что для сужения рассматриваемой функции на этой окрестности точка x_0 является точкой абсолютного максимума (минимума)". Из представленного определения можно сделать вывод о том, что любая простая особая точка, расположенная на граничном многообразии, является экстремумом или минимаксом в окрестности данной точки.

Топологические экстремумы (минимаксы) характеризуются тем, что в окрестности особой точки существует множество (минимум две) неравных нулю частных производных функции по переменным состава. В случае смешанных экстремумов (минимаксов) часть частных производных в окрестности особой точки равна нулю, часть – нет. Для аналитических экстремумов (минимаксов) реализуется равенство нулю всех частных производных функции.

Рассмотрим соблюдение закона Гиббса–Коновалова для граничных особых точек, например, в четырехкомпонентной системе. Запишем уравнение связи векторного поля нод и скалярного поля равновесных температур для случая четырехкомпонентной системы при постоянном давлении [9, 10]:

$$-\Delta S^{LV}\begin{vmatrix} \partial T/\partial x_1 \\ \partial T/\partial x_2 \\ \partial T/\partial x_3 \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{pmatrix} \begin{vmatrix} y_1 - x_1 \\ y_2 - x_2 \\ y_3 - x_3 \end{vmatrix}. \quad (1)$$

Преобразуем уравнение (1):

$$-\Delta S^{LV}\begin{vmatrix} \partial T/\partial x_1 \\ \partial T/\partial x_2 \\ \partial T/\partial x_3 \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{pmatrix} \begin{vmatrix} x_1(K_1 - 1) \\ x_2(K_2 - 1) \\ x_3(K_3 - 1) \end{vmatrix}, \quad (2)$$

$$-\Delta S^{LV}\begin{vmatrix} \partial T/\partial x_1 \\ \partial T/\partial x_2 \\ \partial T/\partial x_3 \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{pmatrix} \times \times \begin{vmatrix} (K_1-1) & 0 & 0 \\ 0 & (K_2-1) & 0 \\ 0 & 0 & (K_3-1) \end{vmatrix} \begin{Vmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{Vmatrix}. \quad (3)$$

Здесь x_i – концентрация компонента i в жидкой фазе, y_i – концентрация компонента i в паровой фазе, K_i – коэффициент равновесного распределения компонента i между паровой и жидкой фазами, ΔS^{LV} – изменение энтропии при фазовом дифференциальном переходе бесконечно малого количества смеси из жидкости в пар, g_{ki} – вторая производная мольного изобарно-изотермического потенциала; 1,2,..i,..k,..m,..n – индексы компонентов, V – паровая фаза, L – жидкая фаза.

Пронумеруем вершины тетраэдра и предположим, что особая точка лежит на грани концентрационного симплекса 124, т.е. $x_3^0 \longrightarrow 0$, $K_1^0 = K_2^0 = 1$.

K_i^0 – коэффициент распределения компонента i, соответствующий особой точке.

Воспользуемся предельной теоремой Сторонкина [4, 11]:

$$x_3^0 \longrightarrow 0 \begin{cases} x_3^0 g_{33} = RT, \\ x_3^0 g_{i3} = 0, \ i \neq 3. \end{cases} \quad (4)$$

Далее, перемножая матрицы правой части уравнения (3) и используя условие (4) для рассматриваемой точки, получаем набор частных производных для особой точки, расположенной на грани концентрационного симплекса 124:

$$-\Delta S^{LV}\partial T/\partial x_1 = 0, \quad (5)$$

$$-\Delta S^{LV}\partial T/\partial x_2 = 0, \quad (6)$$

$$-\Delta S^{LV}\partial T/\partial x_3 = RT(K_3^0 - 1). \quad (7)$$

Анализируя (5)–(7), видим, что действительно на грани концентрационного симплекса 124 экстремум (минимакс) смешанный, относительно x_1, x_2 – функция аналитическая, так как производная температуры по составу жидкой фазы равна нулю; относительно x_3 – функция топологическая, производная температуры по составу жидкой фазы равна конечной величине.

Предположим, особая точка лежит на ребре концентрационного симплекса 1–4, т.е. $x_3^0 \longrightarrow 0$, $x_2^0 \longrightarrow 0$, $K_1^0 = 1$. В данном случае следует добавить к условию (4) следующее:

$$x_2^0 \longrightarrow 0 \begin{cases} x_2^0 g_{22} = RT, \\ x_2^0 g_{i2} = 0, \ i \neq 2. \end{cases} \quad (8)$$

Тогда в результате подстановки условий (4) и (8) в (3) получим

$$-\Delta S^{LV}\partial T/\partial x_1 = 0, \quad (9)$$

$$-\Delta S^{LV}\partial T/\partial x_2 = RT(K_2^0 - 1), \quad (10)$$

$$-\Delta S^{LV}\partial T/\partial x_3 = RT(K_3^0 - 1). \quad (11)$$

Как видно из (9)–(11), на ребре концентрационного симплекса 1–4 экстремум (минимакс) также смешанный, относительно x_1 – функция аналитическая, относительно x_2, x_3 – топологическая.

Если рассмотреть особую точку – чистый компонент 4, т.е. $x_3^0 \longrightarrow 0$, $x_2^0 \longrightarrow 0$, $x_1^0 \longrightarrow 0$, то к (4) и (8) следует добавить:

$$x_1^0 \longrightarrow 0 \begin{cases} x_1^0 g_{11} = RT, \\ x_1^0 g_{i1} = 0, \ i \neq 1. \end{cases} \quad (12)$$

В результате подстановки условий (4), (8), (12) в (3) получим

$$-\Delta S^{LV}\partial T/\partial x_1 = RT(K_1^0 - 1), \quad (13)$$

$$-\Delta S^{LV}\partial T/\partial x_2 = RT(K_2^0 - 1), \quad (14)$$

$$-\Delta S^{LV}\partial T/\partial x_3 = RT(K_3^0 - 1). \quad (15)$$

Из (13)–(15) следует вывод: относительно всех переменных в точке чистого компонента 4 экстремум – функция топологическая. Аналогичные рассуждения можно провести для простых особых точек, расположенных на других граничных многообразиях.

Обобщим результаты, полученные для четырехкомпонентных систем, на многокомпонентные. Для этого запишем уравнение связи векторного поля нод и скалярного поля равновесных

температур для случая n-компонентных систем при постоянном давлении:

$$-\Delta S^{LV}\begin{vmatrix} \dfrac{\partial T}{\partial x_1} \\ \dfrac{\partial T}{\partial x_2} \\ \cdots \\ \dfrac{\partial T}{\partial x_{n-1}} \end{vmatrix} = \tag{16}$$

$$= \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & \cdots & g_{1(n-1)} \\ g_{21} & g_{22} & \cdots & g_{2(n-1)} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ g_{(n-1)1} & g_{(n-1)2} & \cdots & g_{(n-1)(n-1)} \end{pmatrix} \begin{vmatrix} y_1 - x_1 \\ y_2 - x_2 \\ \cdots \\ y_{n-1} - x_{n-1} \end{vmatrix}$$

или

$$-\Delta S^{LV}\begin{vmatrix} \dfrac{\partial T}{\partial x_1} \\ \dfrac{\partial T}{\partial x_2} \\ \cdots \\ \dfrac{\partial T}{\partial x_{n-1}} \end{vmatrix} = \tag{17}$$

$$= \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & \cdots & g_{1(n-1)} \\ g_{21} & g_{22} & \cdots & g_{2(n-1)} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ g_{(n-1)1} & g_{(n-1)2} & \cdots & g_{(n-1)(n-1)} \end{pmatrix} \begin{vmatrix} x_1(K_1 - 1) \\ x_2(K_2 - 1) \\ \cdots \\ x_{n-1}(K_{n-1} - 1) \end{vmatrix},$$

$$-\Delta S^{LV}\begin{vmatrix} \dfrac{\partial T}{\partial x_1} \\ \dfrac{\partial T}{\partial x_2} \\ \cdots \\ \dfrac{\partial T}{\partial x_{n-1}} \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & \cdots & g_{1(n-1)} \\ g_{21} & g_{22} & \cdots & g_{2(n-1)} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ g_{(n-1)1} & g_{(n-1)2} & \cdots & g_{(n-1)(n-1)} \end{pmatrix} \times \tag{18}$$

$$\times \begin{vmatrix} (K_1 - 1) & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & (K_2 - 1) & \ldots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & \ldots & (K_{n-1} - 1) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \cdots \\ x_{n-1} \end{vmatrix}.$$

В общем виде предельная теорема Сторонкина [4, 11]:

$$x_m^0 \longrightarrow 0 \begin{cases} x_m^0 g_{mm} = RT, \\ x_m^0 g_{im} = 0, \ i \neq m. \end{cases} \tag{19}$$

Для определения типа экстремума (минимакса), как и в случае четырехкомпонентной системы, необходимо задаться местонахождением простой особой точки. Далее, перемножая матрицы правой части уравнения (18) и используя условие (19) для рассматриваемой точки, получаем набор частных производных.

Предположим, что особая точка – n-компонентный азеотроп. В этом случае все коэффициенты распределения будут равны единице, а следовательно, и все частные производные температуры (давления) по составу жидкой фазы будут равны нулю, т.е. экстремум (минимакс) в данной точке – аналитический.

Рассмотрим особую точку – $(n-1)$-компонентный азеотроп, который лежит на граничном пространстве размерности $(n-2)$. В данном случае только одна частная производная температуры (давления) по составу жидкой фазы не равна нулю, а является конечной величиной, т.е. экстремум (минимакс) в данной точке – смешанный.

Если особая точка – $(n-m)$-компонентный азеотроп, то размерность граничного пространства, на котором она лежит, равна $(n-m-1)$; в данном случае m компонентов имеют концентрацию, стремящуюся к нулю, а $(n-m)$ компонентов – коэффициент распределения, равный 1. Количество частных производных температуры (давления) по составу жидкой фазы, отличных от нуля, равно m, экстремум (минимакс) – смешанный.

В случае вершины концентрационного симплекса, которая также является простой особой точкой, имеем топологический экстремум (минимакс), так как все частные производные температуры (давления) по составу жидкой фазы не равны нулю.

Следовательно, трактовка закона Гиббса–Коновалова, представленная современными авторами в случае трехкомпонентных систем, некорректна. Одно из принципиальных заблуждений заключается в том, что авторы не распространяют понятие экстремума на граничные азеотропы.

Отметим также, что в случае любых граничных простых особых точек концентрационного симплекса мы имеем дело с понятием односторонней производной. Это не учитывалось ни в одной из рассмотренных работ, так как для топологического и смешанного экстремума (минимакса) те частные производные, которые не равны нулю в окрестности особой точки, являются, по сути, односторонними производными [12].

Итак, любые простые особые точки являются экстремумами (минимаксами). В зависимости от расположения точки в концентрационном симплексе, это может быть экстремум (минимакс) любого типа – аналитический, топологический, смешанный. Если отойти от современной трактовки закона, т.е. отказаться от использования понятия производной температуры (давления) по составу жидкой фазы, а перейти к первоначальной формулировке Гиббса, в которой было использовано понятие экстремума, то обнаружим следующее: в любой граничной особой точке концентрационного симплекса имеем экстремум или минимакс, при этом все $x = y$, часть $x = y = 0$. Очевидно, что в следующей формулировке закон Гиббса–Коновалова будет соблюдаться для любой простой особой точки концентрационного симплекса:

если состав пара равен составу жидкости, то температура кипения достигает особой точки (максимума, минимума, минимакса). С другой стороны, если температура достигает особой точки, то составы равновесных фаз равны.

Таким образом, в случае граничных простых особых точек закон Гиббса–Коновалова соблюдается всегда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05–03–32958).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гиббс Дж.В.* Термодинамические работы. М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. 465 с.
2. *Коновалов Д.П.* Об упругости пара растворов. Л.: Изд-во АН СССР, 1928 (1-е изд. 1884 г.). 66 с.
3. *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 371 с.
4. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. Ч. 1 и 2. 448 с.
5. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
6. *Литвинов Н.Д.* // Журн. физ. химии. 1952. Т. 26. № 12. С. 1761.
7. *Петров Д.А.* Тройные системы. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 314 с.
8. Математическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1982. Т. 3. 1183 с.
9. *Серафимов Л.А.* // Теор. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. № 1. С. 74.
10. *Серафимов Л.А., Фролкова А.К.* // Там же. 1999. Т. 33. № 4. С. 341.
11. *Жаров В.Т., Серафимов Л.А.* Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 116 с.
12. *Мантуров О.В., Солнцев Ю.К., Соркин Ю.И., Федин Н.Г.* Толковый словарь математических терминов. М.: Просвещение, 1965. 539 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1083–1088

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ Co ПО РАЗМЕРАМ В КАТАЛИЗАТОРЕ Co/Al_2O_3 СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2008 г. П. А. Чернавский*, Чу Вей**, А. Ю. Ходаков**, Г. В. Панкина*, Н. В. Песков***

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

**Laboratoire de Catalyse de Lille, Universite des Sciences et Technologie de Lille, France

***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Факультет вычислительной математики и кибернетики

E-mail: chern@kge.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 06.03.2007 г.

Показано, что при увеличении температуры прокаливания средний размер частиц Co и дисперсия распределения увеличиваются, причем максимум достигается при температуре прокаливания (400°C), а при переходе к 500°C средний размер несколько снижается. Установлено, что в присутствии Pt происходит уменьшение среднего размера частиц Co и сужение распределения по размерам. Отмечено, что уменьшение среднего размера частиц в случае катализатора $Co/Pt/Al_2O_3$ приводит к росту селективности по метану и уменьшению селективности по C_{5+}.

Нанесенные кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша (СФТ) – объекты пристального внимания исследователей благодаря высокой активности и селективности в получении парафинов. При этом наиболее ценными продуктами синтеза являются парафины с длиной цепи от 5 до 10 метиленовых групп. Однако до настоящего времени остается открытым вопрос о влиянии размера частиц Co на селективность СФТ [1–4].

В подавляющем большинстве случаев авторы работ, посвященных проблеме влияния размера частиц Co на селективность СФТ, имеют дело со средними размерами частиц [5, 6], хотя очевидно, что реальный катализатор характеризуется распределением частиц металла по размерам (в дальнейшем просто распределением). Кроме того, в процессе синтеза могут происходить изменения как среднего размера частиц, так и вида распределения по размерам.

Задача о влиянии вида распределения на активность и селективность катализатора не может быть корректно разрешена без понимания механизмов, определяющих тот или иной вид распределения в процессе приготовления катализатора. В настоящее время можно считать хорошо установленным факт влияния условий приготовления металлнанесенных катализаторов на характер распределения [7]. Таким образом, варьирование условий приготовления приводит, по существу, к изменению характера распределения.

Однако механизм влияния условий приготовления на распределение остается во многом не ясным по причине чрезвычайной сложности топохимических процессов, сопровождающих приготовление катализаторов. В частности, в случае приготовления катализаторов методом пропитки носителя с известной пористой структурой раствором нитрата кобальта одним из важнейших факторов, определяющих как размер частиц Co, так и степень восстановления до металла является температура прокаливания, необходимая для перехода нитрата Co в оксиды CoO и Co_3O_4. При этом, кроме собственно процессов разложения нитрата, происходит взаимодействие оксидов с носителем с образованием приповерхностных смешанных оксидов, в частности в случае Al_2O_3 отмечается образование в поверхностном слое носителя шпинелей $CoAl_2O_4$ [8].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния характера распределения частиц Co по размерам в катализаторах Co/Al_2O_3 и $Co/Pt/Al_2O_3$ на активность и селективность в СФТ. Вид распределения регулировали путем варьирования температуры прокаливания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы готовили традиционным методом пропитки носителя водным раствором нитрата кобальта заданной концентрации (из расчета 15 мас. % Co). В качестве носителя использовали Al_2O_3 (Puralox SCCA–5/170) с удельной поверхностью 160 $м^2/г$, средним размером пор 8 нм. Перед прокаливанием катализатор сушили при 90°C в течение 10 ч. Прокаливание производили в токе воздуха при 200, 350, 400 и 500°C. Ниже соответствующие катализаторы обозначаются как 15CoAlt

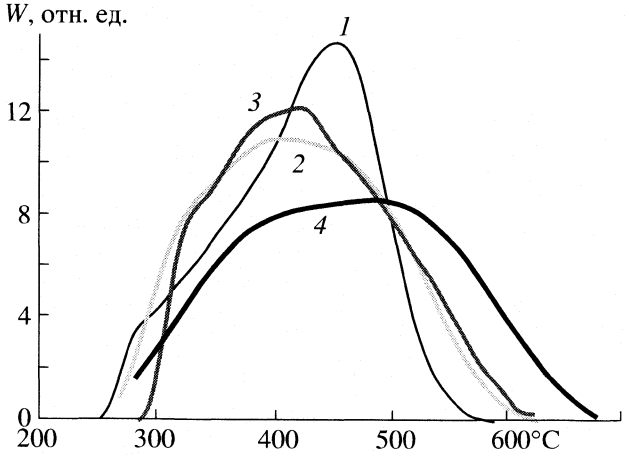


Рис. 1. Зависимости скорости восстановления (*W*) в режиме ТПВ от температуры для катализаторов *1–4* (см. табл. 1).

(где t = 200,...,500°C). Объемная скорость потока воздуха составляла 480 $ч^{-1}$. Катализатор $Co/Pt/Al_2O_3$ готовили совместной пропиткой носителя нитратом кобальта и H_2PtCl_6. Перед испытанием каталитической активности в СФТ катализаторы восстанавливали в токе H_2 (объемная скорость 1200 $ч^{-1}$) при 400°C в течение 5 ч. Каталитическую реакцию проводили в реакторе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении, объемной скорости 1800 $ч^{-1}$, 180–190°C, H_2/Co = 2. Анализ продуктов синтеза проводили через 2 ч и 24 ч после начала реакции.

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) катализаторов проводили в микрореакторе, который служил измерительной ячейкой вибрационного магнитометра, что позволяло непрерывно регистрировать намагниченность в процессе восстановления. Термпературно-программируемое окисление (ТПО) катализаторов проводили, пропуская через катализатор поток смеси $1\%O_2$ в He (с объемной скоростью 1.8×10^4 $ч^{-1}$) при скорости нагрева 0.47 K/с. Перед каждым экспериментом магнитометр калибровали по образцу Co особой чистоты. Намагниченность полагали пропорциональной массе металлического Co. После восстановления, о полноте которого судили по постоянному значению намагниченности, исследуемый образец охлаждали в токе Ar особой чистоты до комнатной температуры и проводили измерение зависимости намагниченности от напряженности поля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние температуры прокаливания на скорость восстановления. Известно, что температура прокаливания существенным образом влияет на полноту последующего восстановления оксидов Co до металла [7]. Тем не менее, в литературе отсутствуют сведения о влиянии температуры прокаливания на кинетику последующего восстановления. Метод непрерывного измерения намагниченности позволяет наблюдать за кинетикой восстановления. На рис. 1 приведены зависимости скорости восстановления (скорость восстановления пропорциональна скорости роста намагниченности с учетом зависимости намагниченности от температуры) в температурно-программируемом режиме (восстановление в токе H_2 при скорости нагрева 0.47 K/с до 700°C) от температуры для катализаторов $15\%Co/Al_2O_3$. Можно отметить, что скорость восстановления закономерно уменьшается с ростом температуры прокаливания. Однако степень восстановления при этом заметно растет (см. табл. 1).

В присутствии промотирующей добавки Pt наблюдается значительный рост скорости восстановления с одновременным понижением температуры начала восстановления (рис. 2). При этом степень восстановления также незначительно увеличивается с ростом температуры прокаливания от 200 до 500°C (см. табл. 1).

Таблица 1. Некоторые свойства исследуемых катализаторов, восстановленных в условиях ТПВ до 700°C (в скобках) и в изотермических условиях при 400°C

№	Катализатор	t_0, °C	d, нм	σ^2, нм	c, %	α, %	s, $м^2/г$
1	15CoAl 200	274	7.5	35	11 (13)	73 (86)	9.9
2	15CoAl 350	297	7.8	42	10 (13.8)	66 (92)	8.6
3	15CoAl 400	308	8	43	10.3 (14)	68 (93)	8.7
4	15CoAl 500	300	7.9	40	8 (14)	53 (93)	6.8
5	15CoAlPt 200	197	6.4	23	14.6 (13)	97 (86)	15.3
6	15CoAlPt 500	213			13.8 (14)	92 (93)	

Обозначеия: t_0 – температура начала восстановления, d – средний размер частиц, σ^2 – дисперсия, c – содержание металлического Co, α – степень восстановления, s – удельная поверхность Co.

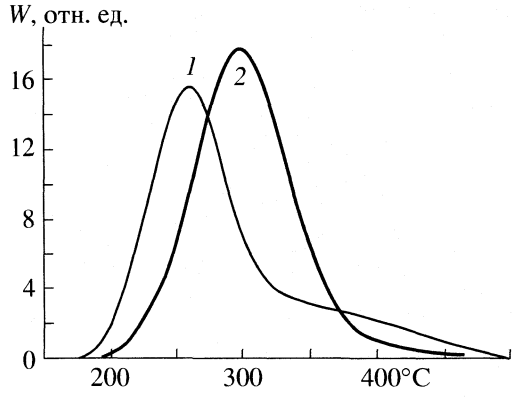


Рис. 2. Зависимости скорости восстановления в режиме ТПВ от температуры: *1* – для катализаторов 5, *2* – 6 (см. табл. 1).

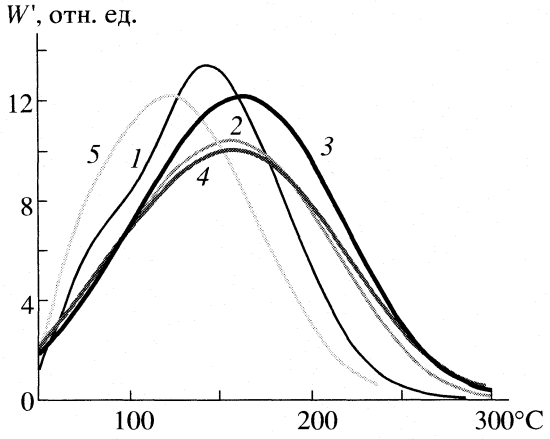


Рис. 3. Зависимости скорости окисления (*W'*) частиц Co в катализаторах 1–5 (см. табл. 1) от температуры.

Поскольку катализаторы перед каталитическими испытаниями восстанавливали в изотермическом режиме при 400°C, представлялось интересным исследовать динамику процесса восстановления от начала нагрева до 400°C и до окончания процесса восстановления в изотермическом режиме в течение 5 ч. При выбранных нами условиях нагрева (0.47 K/c) степень восстановления после изотермического восстановления при 400°C уменьшается с ростом температуры прокаливания (см. табл. 1). При восстановлении катализатора выход на заданную температуру изотермического нагрева может осуществляться с различной скоростью. Оказалось, что скорость восстановления существенно зависит от скорости нагрева при выходе на изотермический режим. Чем меньше скорость нагрева, тем выше скорость восстановления, причем максимальная скорость восстановления достигается для всех исследованных катализаторов до температуры изотермического нагрева (400°C).

Варьирование скорости нагрева до выхода на изотермический режим в диапазоне скоростей нагрева от 0.15 до 1.7 K/c позволило исследовать влияние этого фактора на средний размер частиц Co. Оказалось, что для 15%Co/Al_2O_3 скорость выхода на изотермический режим восстановления не влияет на средний размер чтиц Co, но для 15%$Co/Pt/Al_2O_3$ с увеличением скорости выхода на изотермический режим наблюдается уменьшение среднего размера частиц Co.

Температурно-программируемое окисление. Зависимость скорости окисления от температуры, как было показано ранее [9], содержит информацию о характере распределения чтиц Co по размерам. Наличие двух или более максимумов скорости свидетельствует о полимодальности распределения. При наличии только одного максимума скорости можно предположить, что распределение одномодально. На рис. 3 приведены зависимости скорости окисления от температуры для всех исследованных катализаторов. Они не содержат начальный интервал температур от комнатной до 50°C, поскольку на этом участке происходит формирование тонкой оксидной пленки, дальнейший рост которой происходит только при повышении температуры.

Как видно из рис. 3, для исследованных катализаторов зависимость скорости окисления от температуры содержит один достаточно хорошо выраженный максимум. Следует отметить, что наличие одного максимума скорости на кинетических кривых окисления – необходимое, но недостаточное условие одномодальности распределения [10]. Катализаторы, имеющие бимодальное распределение частиц Co, характеризуются немонотонным ростом намагниченности в процессе восстановления [10]. Совокупность этих фактов позволяет предположить, что для катализаторов $Co/Al_2O_3$500, $Co/Al_2O_3$400, $Co/Al_2O_3$350 характерно одномодальное распределение частиц Co. Небольшое плечо на кривых скорости окисления при ~80°C для $Co/Pt/Al_2O_3$200 и $Co/Al_2O_3$200 может, однако, указывать на наличие бимодального распределения.

Отметим также, что ширина пика на рис. 3, по существу, отражает дисперсию распределения. Действительно, ширина пика определяется максимальной температурой, при которой завершается процесс окисления наиболее крупных частиц. Таким образом, из данных рис. 3 следует, что дисперсия распределения растет в следующем ряду катализаторов: $Co/Pt/Al_2O_3$200 < $Co/Al_2O_3$200 < < $Co/Al_2O_3$350< $Co/Al_2O_3$400 ~ $Co/Al_2O_3$500. С другой стороны, температура максимума скорости окисления растет с увеличением среднего разме-

ра частиц [11], откуда следует, что в той же последовательности увеличивается средний размер частиц Co.

Влияние температуры прокаливания на распределение частиц Co по размерам. Распределение частиц Co оценивали при помощи магнитных измерений. При этом полагали, что применение магнитометрического метода для определения размера частиц корректно лишь при условии, что магнитная система не содержит многодоменных частиц. Для Co это частицы с размером >~20 нм [11]. Таким образом, перед началом измерений следовало убедиться в том, что исследуемые системы состоят только из однодоменных частиц. Для этой цели мы использовали методический прием, разработанный нами ранее для исследования Co-нанесенных катализаторов [12]. В примененной методике катализаторы после восстановления подвергали незначительному окислению при комнатной температуре и измеряли коэрцитивную силу (H_c) до и после окисления. При наличии в системе многодоменных частиц после окисления наблюдается рост H_c, и, напротив, если система не содержит многодоменных частиц, то после окисления величина H_c уменьшается. Для всех исследуемых катализаторов таким методом было показано, что магнитные системы не содержат частиц Co размером >20 нм.

Распределение частиц по размерам полагали логнормальным. Таким образом, форма распределения определялась двумя параметрами – средним значением и дисперсией. Отметим, что магнитные измерения характеризуют объем частиц, поэтому мы имеем дело с распределением по объемам. Если система не содержит многодоменных частиц, то для анализа распределения частиц по размерам можно воспользоваться уравнением [5]

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

где γ – доля суперпарамагнитных частиц, σ_r – остаточная намагниченность, σ_s – намагниченность насыщения. Оценка верхней границы размеров суперпарамагнитных частиц при комнатной температуре может быть проведена с использованием уравнения:

$$KV = 30kT, \qquad (2)$$

где K – константа анизотропии для кубической гранецентрированной (ГЦК) структуры Co, равная 5×10^6 эрг/см^3 [13], а V – объем частицы. Наибольший диаметр суперпарамагнитных частиц, удовлетворяющий уравнению (2) при 283 K (температура, при которой проводились измерения), составляет ~7.6 нм. Константа анизотропии зависит от типа кристаллической решетки, поэтому мы полагали, что для частиц размером менее 20 нм частицы Co имеют ГЦК-структуру [14].

Известно, что верхняя граница однодоменности слабо зависит от температуры, по крайней мере, в диапазоне температур от 20 до 100°C, при которых проводили магнитные измерения [15].

С учетом уравнения (1) и в предположении о логнормальном распределении [16, 17] можно записать следующую систему уравнений, решение которой позволит найти параметры распределения μ и σ:

$$\gamma_1 = 1 - \int_{V(T_1)}^{V_{20}} F(V; \mu, \sigma)dV \Big/ \int_0^{V_{20}} F(V; \mu, \sigma)dV,$$
$$\gamma_2 = 1 - \int_{V(T_2)}^{V_{20}} F(V; \mu, \sigma)dV \Big/ \int_0^{V_{20}} F(V; \mu, \sigma)dV, \qquad (3)$$

где $F(V; \mu, \sigma)$ – плотность вероятности логнормального распределения

$$F(V; \mu, \sigma) = \frac{1}{V\sigma(2\pi)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(\ln V - \mu)^2}{2\sigma^2}\right],$$

$V(T_i)$ – критический объем суперпарамагнитной частицы при температуре T_i, который рассчитывали по уравнению (2), а V_{20} – объем частицы диаметром 20 нм. Величину γ_i измеряли при 20 и 100°C.

Система уравнений (3) может быть численно решена относительно неизвестных параметров μ и σ, и, следовательно, могут быть определены среднее значение и среднеквадратичное отклонение объема частиц:

$$\bar{V} = \exp(\mu + \sigma^2/2),$$
$$\overline{(V - \bar{V})^2} = \exp(2\mu + 2\sigma^2) - \exp(2\mu + \sigma^2).$$

В табл. 1 приведены найденные таким образом значения средних размеров частиц и дисперсии распределения для катализаторов, восстановленных при 400°C.

Из табл. 1 видно, что с ростом температуры прокаливания для катализаторов, восстановленных при 400°C, средний размер частиц и дисперсия распределения увеличиваются, причем максимум достигается при температуре прокаливания 400°C, а при переходе к 500°C средний размер несколько уменьшается. Увеличение температуры прокаливания приводит к взаимодействию наиболее мелких частиц оксидов кобальта с носителем и образованию поверхностной шпинели $CoAl_2O_4$ [18]. В результате происходит обогащение распределения более крупными частицами оксида кобальта, и соответственно после последующего восстановления происходит увеличение среднего размера кристаллитов Co. В присутствии Pt наблюдается резкое

Таблица 2. Результаты каталитических испытаний (η – конверсия Co)

Катализатор	η, %	Селективность, %			
		CH_4	C_2	C_{3-4}	C_{5+}
15CoAl 200	(4.7) 3.3	(8.0) 6.4	(3.7) 2.8	(6) 4	(77) 83.6
15CoAl 350	(6)	(8.3)	(4)	(11)	(77)
15CoAl 400	(4.6)	(8.2)	(4)	(10)	(78)
15CoAl 500	(3) 2.7	(7.9) 5.6	(4.8) 3.0	(6.8) 4	(74) 83
15CoAlPt 500	(17.6) 21	(9.9) 10.6	(4.8) 5.1	(8) 8	(71) 70

уменьшение среднего размера и дисперсии. Степень восстановления при 400°C также зависит от температуры предварительного прокаливания и снижается от 73 до 53% при повышении температуры прокаливания от 200 до 500°C. Аналогичный результат отмечался ранее в работе [19].

Располагая данными о среднем размере частиц и массе Co в катализаторах, можно оценить удельную поверхность Co по формуле:

$$s = 6m/\tilde{d}\rho_{Co} = 0.67m/\tilde{d},$$

где $\tilde{d}$ – средний размер частиц, m – масса Co, ρ_{Co} – плотность Co.

Результаты каталитических испытаний. В табл. 2 приведены результаты каталитических испытаний через 24 ч после подачи реакционной смеси. В скобках приведены результаты, полученные через 2 ч после начала эксперимента. С течением времени как конверсия Co, так и селективность по легким углеводородам падает, а по C_{5+} заметно увеличивается. Тем не менее, катализатор 15CoAlPt350 выпадает из указанной закономерности. В этом случае со временем наблюдается заметный рост активности (от 17.6% конверсии до 21%), а также рост селективности по углеводородам C_1–C_2 и незначительное снижение селективности по C_{5+}. Сравнительно высокая конверсия в случае катализатора 15CoAlPt350 обусловлена относительно высокой удельной поверхностью Co (15 $м^2/г$) по сравнению с другими катализаторами.

Большая ширина распределения частиц Co по размерам не позволяет сделать выводы о влиянии формы распределения на селективность, однако относительно малый размер частиц Co в катализаторе 15CoAlPt350, по-видимому, является причиной сравнительно высокой селективности по легким углеводородам. С другой стороны, заметное сужение распределения в случае катализатора 15CoAl200 ведет к росту селективности по C_{5+}. Скорее всего, уменьшение доли мелких частиц ($d < 7$ нм) приводит к уменьшению селективности по легким углеводородам [5].

Таким образом, при увеличении температуры прокаливания средний размер частиц и дисперсия распределения увеличиваются, причем максимум достигается при температуре прокаливания 400°C, а при переходе к 500°C средний размер несколько снижается. В присутствии Pt наблюдаются уменьшение среднего размера частиц Co и сужение распределения по размерам. Сравнительно широкое распределение частиц Co по размерам не позволяет сделать определенных выводов о влиянии параметров распределения на селективность катализатора. Тем не менее, следует отметить, что уменьшение среднего размера частиц в случае катализатора 15CoAlPt350 приводит к росту селективности по метану и уменьшению селективности по C_{5+}.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06–03–32500-а), а также Федеральной целевой научно-технической программы (грант 2005-РИ-112/001/056).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reuel R.C., Bartholomew C.H.* // J. Catal. 1984. V. 85. P. 78.
2. *Iglesia E.* // Appl. Catal. A. 1997. V. 161. P. 59.
3. *Bezemer G.I., van Laak A., van Dillen A.J., de Jong K.P.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 2004. V. 147. P. 259.
4. *Martinez A., Lopez C., Marquez F., Diaz I.* // J. Catal. 2003. V. 220. P. 486.
5. *Barbier A., Tuel A., Arcon I. et al.* // Ibid. 2001. V. 200. P. 106.
6. *J. van de Loosdrecht M., van der Haar A.M., van der Kraan A.J. et al.* // Appl. Catal. 1997. V. 150. P. 365.
7. *Van Steen E., Sewell G.S., Makhothe R.A. et al.* // J. Catal. 1996. V. 162. P. 220.
8. *Schanke D., Vada S., Blekkan E.A. et al.* // Ibid. 1995. V. 156. P. 85.

9. *Чернавский П.А., Лермонтов А.С., Панкина Г.В. и др.* // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. С. 292.
10. *Чернавский П.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 636.
11. *Sort J., Surinach S., Munoz J.S. et al.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 68. P. 014421.
12. *Чернавский П.А.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. С. 1.
13. *Chen J.P., Sorensen C.M., Klabunde K.J.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 11527.
14. *Kitakami O., Sato H., Shimada Y. et al.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 13849.
15. *Brown Jr.* // Ann. New York Acad. Sci. 1969. V. 147. P. 463.
16. *Dormann J.L., Fiorani D., Tronc E.* // Advn. Chem. Phys. 1997. V. 98. P. 283.
17. *Weil L.* // J. Chim. Phys. 1954. V. 51. P. 715.
18. *Чернавский П.А., Лунин В.В.* // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. С. 531.
19. *Belambe A.R., Oukaci R., Goodwin J.G.* // J. Catal. 1997. V. 166. P. 8.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1089–1092

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.335.128

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ НИТРАТОВ МЕДИ(II) И НИКЕЛЯ(II) В СМЕСЯХ ВОДЫ С КАРБАМИДОМ ПРИ 298.15 K

© 2008 г. В. Н. Вандышев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vandycehv@isuct.ru

Поступила в редакцию 19.12.2006 г.

На изотермическом калориметре измерены тепловые эффекты смешения водных растворов нитратов меди(II) и никеля(II) в смесях воды с карбамидом в существующей концентрационной области по амиду. Обнаружено, что рост концентрации карбамида вызывает усиление сольватации в большей степени в растворах солей меди(II). Сняты электронные спектры поглощения при фиксированной концентрации электролита и установлено, что сольватация нитрата меди(II) в смесях вода – карбамид происходит за счет внутрисферных, а нитрата никеля(II) – в большей степени за счет внешнесферных взаимодействий катиона с растворителем.

Фундаментальные исследования водных растворов мочевины, как важнейшего продукта метаболизма живых организмов, установление роли, которую она играет при взаимодействии между ионами и амидами в растворах, несомненно, актуальны [1]. Важное место в этих исследованиях в настоящее время отводится рассмотрению структурных преобразований, производимых мочевиной в воде и в биологически активных водных средах. Изучая структурные свойства мочевины, авторы [2] пришли к выводу о наличии двух изомерных форм мочевины (α- и β-) с преимущественным содержанием α-формы и о том, что система вода–мочевина представляет собой слабоосновную среду. Поэтому правильное понимание и учет всех эффектов, обусловленных взаимодействием мочевины со всеми компонентами раствора, в том числе с солями *d*-элементов, могут дать необходимую информацию для понимания реально протекающих процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На изотермическом калориметре ампульного типа с погрешностью измерений, не превышающей 1.0%, были измерены тепловые эффекты смешения навесок водных растворов нитратов меди(II) и никеля(II) в смешанном растворителе вода – карбамид (КА). Описание калориметрической установки и методики термохимического эксперимента приведено в работах [3, 4]. Использование в эксперименте нитратов солей обусловлено невозможностью образования комплексов нитрат–иона с *d*-катионом [5]. В работе использовали карбамид квалификации "ч.", который предварительно очищали по методике [6].

Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре Avatar 360-FT-IR ESP в интервале длин волн от 200 до 1000 нм. Во всех измерениях концентрации $Cu(NO_3)_2$ и $Ni(NO_3)_2$ в растворах вода–КА были фиксированными (0.04 и 0.02 моль/кг растворителя соответственно). Растворы готовили гравиметрическим методом.

Из экспериментально полученных данных [7], в соответствии с методикой, которая подробно изложена нами в работе [8], рассчитали стандартные энтальпии переноса исследуемых солей $Cu(NO_3)_2$ и $Ni(NO_3)_2$ из воды в ее смеси с КА в области концентраций КА, ограниченной его растворимостью (x = 0.145 мол. доли) (таблица).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из таблицы видно, что экзотермичность переноса обоих электролитов увеличивается с ростом концентрации амида в растворе. В большей степени это проявляется для растворов $Cu(NO_3)_2$, что свидетельствует о большей сольватирующей спо-

Стандартные энтальпии переноса ($-\Delta_{пер}H°$, кДж/моль) электролитов из воды в ее смеси с КА при 298 K

$x_{КА}$	$Cu(NO_3)_2$	$Ni(NO_3)_2$
0.033	2.08 ± 0.03	0.555 ± 0.058
0.055	4.47 ± 0.09	1.039 ± 0.065
0.089	11.56 ± 0.04	1.663 ± 0.068
0.110	16.43 ± 0.04	2.506 ± 0.067
0.145	19.56 ± 0.04	3.431 ± 0.060

Примечание. Указана суммарная среднеквадратичная погрешность.

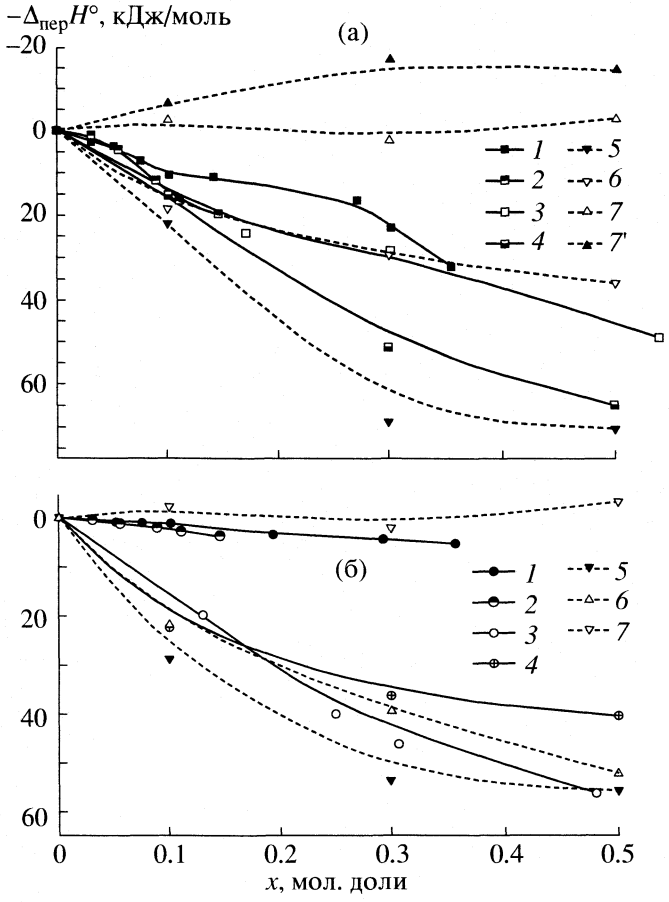


Рис. 1. Зависимости стандартных энтальпий переноса $Cu(NO_3)_2$ (а), $Ni(NO_3)_2$ (б) и ионов от мольной доли амида в воде для систем $M(NO_3)_2 - H_2O$ – амид (*1* – АА, *2* – КА, *3* – ФА, *4* – ДМФА), $M^{2+} - H_2O$ – амид (*5* – ДМФА, *6* – ФА), NO_3^- – H_2O – амид (*7* – ФА, *7'* – ДМФА).

собности исследуемых растворителей к катиону меди. Для сравнения с ранее полученными данными в смесях воды с амидами [4, 9] на рис. 1 представлены изотермы переноса не только электролитов, но и составляющих их ионов.

Обнаружено, что в данной области составов по амиду изотермы переноса $Cu(NO_3)_2$ имеют схожий характер, а в области $x \le 0.10$ мол. доли для всех смесей получены близкие по абсолютной величине значения энтальпий переноса. Начиная с состава $x = 0.10$, для всех представленных на рис. 1 изотерм переноса характерно некоторое ослабление роста экзотермичности переноса электролита. Из [4, 9] следует, что характер изотерм переноса исследуемых солей и сольватация катиона в растворе обусловлены прежде всего донорно-акцепторной природой взаимодействия ион–растворитель.

С учетом изложенного можно считать, что рост экзотермичности переноса $Cu(NO_3)_2$ связан прежде всего с усилением взаимодействия Cu^{2+} с электрофильным центром молекулы амида, которое растет в ряду: ацетамид (АА) ≤ КА ≤ формамид (ФА) ≤ диметилформамид (ДМФА). И большая экзотермичность переноса электролита по сравнению с АА [10] обусловлена вкладом от усиления гидратации катиона Cu^{2+} при взаимодействии его с кислородными центрами воды, которые освобождаются вследствие нарушения ее структуры с ростом добавок КА. По характеру изотермы переноса иона NO_3^- (рис. 1) можно предположить незначительный вклад этого аниона по сравнению с катионом Cu^{2+} в энтальпию переноса электролита в слабоосновных смесях вода–КА [8, 9]. При $x \ge 0.10$ замедление роста экзотермичности переноса $Cu(NO_3)_2$ может быть связано с пересольватацией иона меди(II) и формированием устойчивых медь-водно-амидных комплексов.

При $x \ge 0.10$ рост экзотермичности переноса соли $Ni(NO_3)_2$ из воды в ее смеси с амидами усиливается в ряду: АА ≤ КА ≤ ФА ≤ ДМФА (рис. 1б). Наблюдается более дифференцирующее действие на природу амидов катиона Ni^{2+}, который является более сильным электроноакцептором по сравнению с Cu^{2+} [4] и "ярче" отражает различия в электронодонорных свойствах смесей вода – амид. Поэтому менее экзотермичные значения энтальпий переноса $Ni(NO_3)_2$ в смесях воды с КА по сравнению с $Cu(NO_3)_2$ могут быть связаны с большим эндо-вкладом от структурной составляющей в энтальпию переноса иона Ni^{2+}, как и в смесях воды с ДМФА [9]. Качественно об этом свидетельствуют данные, полученные нами из электронных спектров поглощения исследуемых систем (рис. 2, 3).

Из рис. 2 следует, что в системе вода–карбамид–$Cu(NO_3)_2$ при изменении концентрации КА изменения оптической плотности A наблюдаются только в длинноволновой области, в согласии с данными [11]. Поскольку сдвига максимума оптической плотности растворов при переходе от $x = 0$ до $x = 0.145$ не наблюдается, а изменяется только ее величина, то это можно связать с внутрисферным взаимодействием КА с катионом Cu^{2+} с ростом концентрации КА в растворе [12]. При этом с ростом концентрации КА в растворе увеличивается доля продуктов взаимодействия, т.е. доля амидного комплекса меди данного состава [13]. Из рис. 1 и 2 видно, что резким изменениям оптической плотности раствора $Cu(NO_3)_2$ от концентрации КА в смеси соответствуют точки перегиба на изотерме переноса $Cu(NO_3)_2$ при тех же концентрациях КА. Резкое увеличение концентрации амидного комплекса данного состава с ростом концентрации КА в области $x = 0.10$–0.145, согласно представлениям [12], может быть связано с пересольватацией меди(II) в данной области составов и формированием амидного комплекса меди.

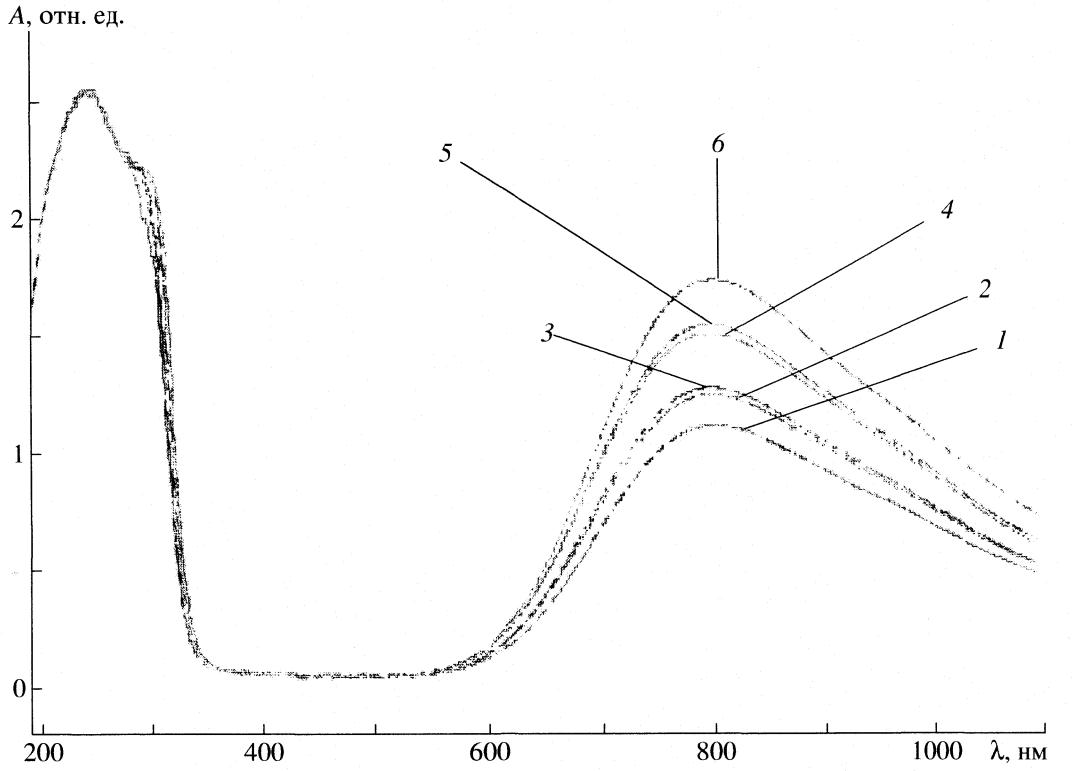


Рис. 2. ЭСП растворов $Cu(NO_3)_2$ в смесях вода–КА при различных мольных долях КА: *1* – 0.00, *2* – 0.030, *3* – 0.055, *4* – 0.089, *5* – 0.100, *6* – 0.145.

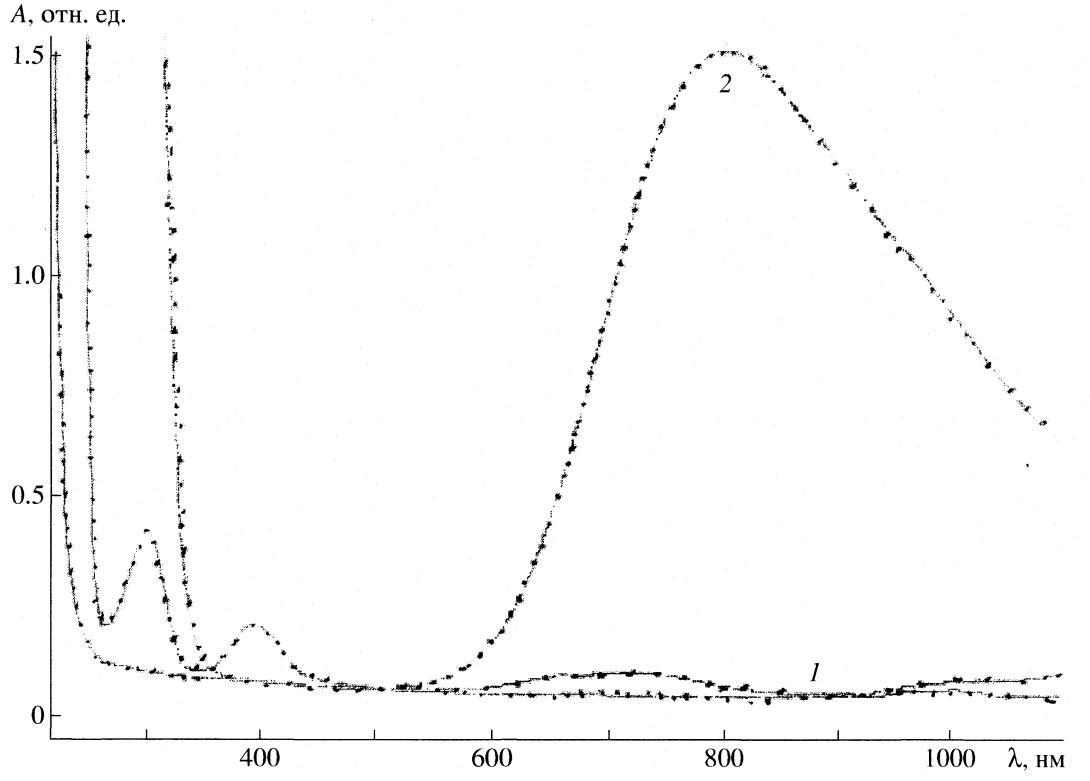


Рис. 3. ЭСП растворов $Ni(NO_3)_2$ (*1*) и $Cu(NO_3)_2$ (*2*) в смесях вода–КА при $x = 0.100$.

Для нитрата никеля(II) зависимости изменения оптической плотности от длины волны поглощения имеют два пика как в коротковолновой (λ = = 400 нм), так и в длинноволновой области спектра (рис. 3). Более значительные изменения отмечены в коротковолновой области спектра и в меньшей степени в длинноволновой (λ = 700 нм), что указывает на проявление внешнесферных взаимодействий в сольватном окружении Ni^{2+}, которые могут сопровождаться бóльшими структурными изменениями в смешанном растворителе, чем в случае с Cu^{2+}. Для одного и того же состава смешанного растворителя пик для меди(II) расположен в более длинноволновой части спектра (λ = 800 нм) (рис. 3). Согласно представлениям [13], это связано с различием состава образующихся сольватокомплексов, что может быть обусловлено различиями электронного строения катионов меди(II) и никеля(II). Из рис. 3 следует, что величины оптической плотности растворов солей меди(II) на порядок выше, чем солей никеля(II), для одного и того же состава смешанного растворителя. Это может свидетельствовать о большей устойчивости (стабилизирующее влияние за счет эффекта Яна–Теллера) катиона меди(II) и его сольватокомплексов [11] и согласуется с более экзотермичными энтальпийными характеристиками переноса нитрата меди(II) в исследуемом растворителе.

Таким образом, бóльшая сольватирующая способность смесей воды с мочевиной по отношению к нитрату меди(II) обусловлена преобладанием внутрисферных взаимодействий компонентов смешанного растворителя с катионом Cu^{2+} и может быть причиной большей устойчивости сольватокомплексов меди в области $x \geq 0.10$. Образование сольватокомплексов в растворах $Ni(NO_3)_2$ энергетически менее выгодно, поскольку сопровождается затратами на структурную перестройку в смесях воды с мочевиной в результате сильного химического взаимодействия Ni^{2+} с раствором мочевины, о чем свидетельствуют как термохимические, так и спектральные данные, указывающие на проявление внешнесферных взаимодействий в сольватном окружении катиона Ni^{2+} наряду с внутрисферными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проблемы химии растворов. Биологически активные вещества в растворах / В.К. Абросимов, А.В. Агафонов, Е.В. Иванов и др. М.: Наука, 2001. 401 с.
2. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Большая Рос. энциклопедия, 1992. Т. 3. 639 с.
3. *Батов Д.В., Вандышев В.Н., Королев В.П., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 1. С. 253.
4. *Вандышев В.Н.* // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. № 1. С. 19.
5. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. 246 с.
6. *Каноненкова Т.В.* Дис. … канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 1983. 195 с.
7. *Вандышев В.Н., Чичваркина О.М.* // Тез. докл. 4 Междунар. научн. конф. "Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация". Иваново, 2006. С. 233.
8. *Вандышев В.Н.* // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 5. С. 902.
9. *Вандышев В.Н.* // Там же. 2005. Т. 50. № 10. С. 1753.
10. *Вандышев В.Н.* // Там же. В печати.
11. *Сальников Ю.М., Босс Г.А., Гибадулина Х.В.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 8. С. 1023.
12. Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия / И.С. Перелыгин, Л.Л. Кимтис, В.И. Чижик и др. М.: Наука, 1995. 380 с.
13. *Миронов В.Е., Макашов Ю.А., Маврина И.Я., Крыжановский М.М.* // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. № 5. С. 1301.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1093–1099

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

ION–SOLVENT AND ION–ION INTERACTIONS OF SODIUM MOLYBDATE AND SODIUM TUNGSTATE IN MIXTURES OF ACETONITRILE AND WATER AT 298.15, 308.15 AND 318.15 K

© 2008 B. K. Sarkar, B. Sinha and M. N. Roy

Department of Chemistry, University of North Bengal, Darjeeling-734013, India

E-mail: mahendraroy2002@yahoo.co.in

Received May 15.2007

Abstract – Apparent molar volumes (V_ϕ) and viscosity *B*-coefficients of sodium molybdate and sodium tungstate in aqueous binary mixtures of acetonitrile have been determined from solution density and viscosity measurements at 298.15, 308.15 and 318.15 K and at various electrolytic concentrations. The experimental density and viscosity data were evaluated by Masson equation and Jones–Dole equation, respectively and the derived parameters were interpreted in terms of ion–solvent and ion–ion interactions. The activation parameters of viscous flow were also determined and discussed by the application of transition state theory.

INTRODUCTION

The addition of an organic solvent to an aqueous electrolytic solution alters the pattern of ion solvation and often stimulates phenomenal changes in the behavior of the dissolved electrolytes. Hence studies on partial molar volumes and viscosity *B*-coefficients of electrolytes at infinite dilution provide valuable information regarding ion–ion, ion–solvent and solvent–solvent interactions [1–3]. These informations are of fundamental importance for a proper understanding of the behaviour of electrolytes in solution. Recently we have undertaken a comprehensive program to study the solvation and association behavior of some electrolytes [3–7] in different aqueous and non-aqueous solvent media from the measurement of transport and thermodynamic properties. As partial molar volumes and viscosity *B*-coefficients of a solute reflect the cumulative effects [8] of the ion–ion and ion–solvent interactions, in this paper we attempted to study these properties for sodium molybdate and sodium tungstate in aqueous binary mixtures of acetonitrile at 298.15, 308.15 and 318.15 K; because such data may highlight the role of the constituent ions in characterizing their behaviour. Since both molybdate and tungstate ions have similar structure [9] and sodium ion being a common cation for both the electrolytes under investigation, the present work may enable us to have a qualitative comparison of the role played by the anions in aqueous binary mixtures of acetonitrile in terms of various derived parameters obtained from density and viscosity measurements.

EXPERIMENTAL

Acetonitrile (E. Merck, India) was distilled with P_2O_5 and then redistilled over CaH_2. The purified solvent had a density of 0.7769 g cm^{-3} and a coefficient of viscosity of 0.3446 mPa s at 298.15 K; these values are in good agreement with the literature values [10]. Doubly distilled, degassed and deionised water with a specific conductance of 1×10^{-6} Ω^{-1} cm^{-1} was used. Sodium molybdate and sodium tungstate ware (E. Merck, India) were purified by re-crystallizing twice from conductivity water and then dried in a vacuum desiccator over P_2O_5 for 24 hours before use. The purity of the solvents was ascertained by GLC and also by comparing experimental values of densities (ρ_0) and viscosities (η_0) whenever available with those reported in the literature [10] and are listed in Table 1.

Table 1. The density (ρ, kg m^{-3}) and the viscosity (η, mPa s) of mixtures of *x* mass % acetonitrile + water at different temperatures

T, K	*x* = 100		*x* = 10		*x* = 20		*x* = 30	
	$\rho \times 10^{-3}$	η	$\rho \times 10^{-3}$	η	$\rho \times 10^{-3}$	η	$\rho \times 10^{-3}$	η
298.15	0.7768 (0.77686)	0.344 (0.3446)	0.9809	0.867	0.9612	0.862	0.9387	0.858
308.15	0.7655 (0.76570)	0.313 (0.3126)	0.9773	0.707	0.9551	0.705	0.9317	0.697
318.15	0.7550 (0.75501)	0.290 (0.2903)	0.9733	0.584	0.9489	0.580	0.9248	0.578

Notes. The results [10] represent in parenthesis.

The densities were measured with an Ostwald–Sprengel type pycnometer having a bulb volume of 25 cm^3 and an internal diameter of the capillary of about 0.1 cm. The pycnometer was calibrated at 298.15, 308.15 and 318.15 K with doubly distilled water and benzene. The pycnometer with the test solution was equilibrated in a water bath maintained at ±0.01 K of the desired temperatures. The pycnometer was then removed from the thermostatic bath, properly dried, and weighed. Adequate precautions were taken to avoid evaporation losses during the time of actual measurements. An average of triplicate measurements was taken into account. The mass measurements accurate to ±0.01 mg were made on a digital electronic analytical balance (Mettler, AG 285, Switzerland). The total uncertainty of density is ±0.0001 g cm^{-3} and that of the temperature is ±0.01 K.

The viscosity was measured by means of a suspended Ubbelohde type viscometer calibrated at 298.15, 308.15 and 318.15 K with triply distilled water and purified methanol. The flow times were accurate to ±0.1s, and the precision of the viscosity measurements, based on our work on several pure liquids, was ±0.003 mPa s. Details of the methods and techniques of density and viscosity measurements have been described elsewhere [11–14].

The electrolyte solutions studied here were prepared by mass and the conversion of molality in molarity was accomplished [3] using experimental density values. The experimental values of concentrations(c), densities (ρ), viscosities (η), and derived parameters at various temperatures are reported in Table 2.

RESULTS AND DISSCUSSIONS

The apparent molar volumes (V_ϕ) were determined from the solution densities using the following equation [3]:

$$V_\phi = \frac{M}{\rho_0} - \frac{1000(\rho - \rho_0)}{c\rho_0}, \quad (1)$$

where M is the molar mass of the solute, c is the molarity of the solution, ρ_0 and ρ are the densities of the solvent and solution, respectively. The limiting apparent molar volumes (V_ϕ^0) were calculated using a least-squares treatment to the plots of V_ϕ versus $c^{1/2}$ using the following Masson equation [15]:

$$V_\phi = V_\phi^0 + S_V^* c^{1/2}, \quad (2)$$

where V_ϕ^0 is the partial molar volume at infinite dilution and S_V^* is the experimental slope. The plots of V_ϕ against square root of molar concentration ($c^{1/2}$) were found to be linear with negative slopes. The values of V_ϕ^0 and S_V^* along with the standard errors are reported in Table 3. Table 3 showed that V_ϕ^0 values are generally positive and increase with a rise in both the temperature and amount of acetonitrile in the mixtures. This indicates the presence of strong ion–solvent interactions and these interactions are further strengthened at higher temperatures and higher mass % of acetonitrile in the mixtures, suggesting larger electrostriction at higher temperatures and in enhanced amount of acetonitrile.

A perusal of Table 3 also reveals that S_V^* values are negative for all the solutions at all the experimental temperatures and S_V^* values decrease as the experimental temperature and amount of acetonitrile in the mixtures increases. Since S_V^* is a measure of ion–ion interactions, the results indicate the presence of weak ion–ion interactions in the solutions at all the experimental temperatures and these interactions further decrease with a rise in temperature and mass % of acetonitrile in the mixtures. In other words, it may be said that the solvation of electrolyte/ions increases with the increase of acetonitrile content in water. This is probably due to more violent thermal agitation at higher temperatures and moderate dielectric constants [16] of the aqueous acetonitrile mixtures, resulting in diminishing force of ion–ion interactions (ionic dissociation) [17]. A quantitative comparison of the magnitude of values shows V_ϕ^0 values are much grater in magnitude than those of S_V^* values for all the solutions. This suggests that ion–solvent interactions dominate over ion–ion interactions in all the solutions and at all the experimental temperatures.

The partial molar volumes (V_ϕ^0) were fitted to a polynomial of the following type in terms of absolute temperature (T):

$$V_\phi^0 = a_0 + a_1 T + a_2 T^2. \quad (3)$$

Values of coefficients of the above equation for different sodium molybdate and tungstate solutions are reported in Table 4.

The partial molar expansibilities (ϕ_E^0) can be obtained by the following equation [3]:

$$\phi_E^0 = (\delta V_\phi^0/\delta T)_p = a_1 + 2a_2 T. \quad (4)$$

The values of ϕ_E^0 for different solutions of the studied electrolytes at 298.15, 308.15 and 318.15 K are reported in Table 5. Table 5 reveals that the values of ϕ_E^0 decrease for sodium molybdate with a rise in temperature up to 20 mass % of acetonitrile, however, for 30 mass % of acetonitrile mixtures it behaves in an opposite manner. However, ϕ_E^0 values for sodium tungstate were found to be rather complicated to explain. According to Hepler [18] the sign of $(\delta\phi_E^0/\delta T)_p$ is a better criterion than S_V^* in characterizing the long-range structure-making and breaking capacity of the electrolytes in solution. The general thermodynamic expression used is as follows:

Table 2. Concentration (c), density (ρ), viscosity (η), apparent molar volume (V_ϕ), and $\alpha = (\eta/\eta_0 - 1)/c^{1/2}$ of sodium molybdate and tungstate in different aqueous acetonitrile mixtures at different temperatures

c, mol dm^{-3}	$\rho \times 10^{-3}$, kg m^{-3}	η, mPa s	$V_\phi \times 10^6$, m^3 mol^{-1}	α	c, mol dm^{-3}	$\rho \times 10^{-3}$, kg m^{-3}	η, mPa s	$V_\phi \times 10^6$, m^3 mol^{-1}	α
Sodium molybdate					Sodium tungstate				
10 mass % of acetonitrile + water					10 mass % of acetonitrile + water				
298.15 K					298.15 K				
0.0240	0.9854	0.888	55.510	0.1530	0.0227	0.9870	0.887	62.328	0.1487
0.0321	0.9870	0.895	52.930	0.1800	0.0318	0.9894	0.893	63.783	0.1684
0.0561	0.9919	0.918	46.765	0.2452	0.0591	0.9968	0.913	62.009	0.2177
0.0721	0.9953	0.931	43.050	0.2756	0.0773	1.0017	0.926	61.962	0.2434
0.0881	0.9987	0.945	40.684	0.3044	0.0955	1.0066	0.938	61.933	0.2636
0.1001	1.0013	0.956	38.897	0.3238	0.1091	1.0103	0.948	61.558	0.2820
308.15 K					308.15 K				
0.0239	0.9817	0.722	59.193	0.1440	0.0227	0.9835	0.713	58.050	0.0600
0.0319	0.9833	0.728	55.113	0.1660	0.0317	0.9859	0.717	59.927	0.0855
0.0555	0.9879	0.744	52.143	0.2250	0.0589	0.9934	0.732	57.828	0.1477
0.0719	0.9913	0.756	48.332	0.2599	0.0770	0.9985	0.742	55.802	0.1806
0.0878	0.9947	0.768	44.789	0.2930	0.0952	1.0036	0.752	54.844	0.2092
0.0997	0.9973	0.776	42.309	0.3100	0.1088	1.0074	0.761	54.441	0.2332
318.15 K					318.15 K				
0.0238	0.9778	0.589	54.325	0.0482	0.0226	0.9793	0.588	66.139	0.0446
0.0318	0.9794	0.593	51.501	0.0789	0.0316	0.9817	0.592	65.794	0.0694
0.0556	0.9844	0.604	43.470	0.1411	0.0587	0.9891	0.604	62.360	0.1396
0.0716	0.9878	0.611	40.518	0.1696	0.0767	0.9940	0.613	61.623	0.1762
0.0875	0.9914	0.619	36.055	0.2000	0.0947	0.9989	0.622	61.166	0.2105
0.0993	0.9940	0.624	34.409	0.2171	0.1083	1.0027	0.630	59.994	0.2354
20 mass % of acetonitrile + water					20 mass % of acetonitrile + water				
298.15 K					298.15 K				
0.0205	0.9647	0.889	74.093	0.2200	0.0193	0.9662	0.883	73.650	0.1740
0.0287	0.9662	0.901	70.468	0.2650	0.0270	0.9683	0.893	69.597	0.2180
0.0533	0.9707	0.935	66.285	0.3680	0.0503	0.9747	0.925	63.952	0.3231
0.0697	0.9739	0.960	62.152	0.4320	0.0658	0.9790	0.946	61.739	0.3800
0.0862	0.9773	0.984	57.402	0.4820	0.0813	0.9834	0.967	59.090	0.4280
0.0985	0.9798	1.004	55.262	0.5259	0.0929	0.9867	0.984	57.606	0.4650
308.15 K					308.15 K				
0.0204	0.9585	0.727	78.822	0.0091	0.0192	0.9600	0.710	78.161	0.0510
0.0285	0.9599	0.737	76.986	0.0861	0.0269	0.9620	0.718	76.803	0.1170
0.053	0.9645	0.766	67.628	0.2353	0.0500	0.9686	0.744	62.674	0.2510
0.0693	0.9678	0.785	61.448	0.3050	0.0654	0.9731	0.762	57.199	0.3169
0.0857	0.9711	0.806	57.850	0.3717	0.0808	0.9776	0.780	53.811	0.3741
0.0979	0.9737	0.823	54.403	0.4250	0.0923	0.9811	0.797	50.434	0.4300
318.15 K					318.15 K				
0.0203	0.9522	0.598	83.664	0.2151	0.0191	0.9537	0.582	82.781	0.0249
0.0283	0.9536	0.606	79.958	0.2660	0.0267	0.9557	0.592	79.227	0.1330
0.0527	0.9583	0.632	67.006	0.3931	0.0497	0.9624	0.620	61.366	0.3130
0.0689	0.9615	0.654	62.258	0.4870	0.0650	0.9670	0.645	54.166	0.4400
0.0852	0.9648	0.670	58.310	0.5340	0.0804	0.9718	0.668	47.459	0.5379
0.0972	0.9675	0.684	53.316	0.5741	0.0918	0.9753	0.688	44.555	0.6180

Table 2. (Contd.)

c, mol dm^{-3}	$\rho \times 10^{-3}$, kg m^{-3}	η, mPa s	$V_\phi \times 10^6$, m^3 mol^{-1}	α	c, mol dm^{-3}	$\rho \times 10^{-3}$, kg m^{-3}	η, mPa s	$V_\phi \times 10^6$, m^3 mol^{-1}	α
30 mass % of acetonitrile + water 298.15 K					30 mass % of acetonitrile + water 298.15 K				
0.0182	0.9416	0.884	88.004	0.2230	0.0185	0.9435	0.862	74.998	0.0340
0.0255	0.9429	0.896	82.288	0.2800	0.0259	0.9455	0.869	71.707	0.0830
0.0474	0.9470	0.928	71.210	0.3740	0.048	0.952	0.896	56.223	0.2000
0.062	0.9498	0.950	67.026	0.4320	0.0628	0.9566	0.916	47.756	0.2690
0.0766	0.9527	0.970	63.047	0.4740	0.0775	0.9612	0.936	42.119	0.3260
0.0875	0.9549	0.991	60.517	0.5260	0.0886	0.9648	0.952	37.581	0.3701
308.15 K					308.15 K				
0.0181	0.9346	0.715	87.720	0.1979	0.0183	0.9362	0.699	90.113	0.0240
0.0253	0.9358	0.724	85.751	0.2471	0.0257	0.9382	0.707	82.582	0.0885
0.0471	0.9400	0.755	70.548	0.3839	0.0477	0.9444	0.731	68.276	0.2250
0.0615	0.9430	0.773	62.477	0.4440	0.0623	0.9490	0.750	55.996	0.3050
0.0760	0.9461	0.791	56.323	0.4910	0.0770	0.9535	0.769	50.170	0.3760
0.0869	0.9485	0.808	52.189	0.5420	0.0880	0.9569	0.786	46.685	0.4299
318.15 K					318.15 K				
0.0179	0.9275	0.589	98.521	0.1474	0.0182	0.9291	0.579	101.207	0.0140
0.0251	0.9288	0.595	89.303	0.1869	0.0255	0.9311	0.587	89.534	0.0960
0.0468	0.9332	0.619	67.542	0.3299	0.0473	0.9374	0.615	68.637	0.2950
0.0611	0.9364	0.632	56.334	0.3790	0.0618	0.942	0.635	55.734	0.3930
0.0755	0.9398	0.648	46.793	0.4380	0.0764	0.9466	0.656	48.140	0.4870
0.0863	0.9425	0.659	39.848	0.4781	0.0873	0.9504	0.674	39.596	0.5600

Table 3. Limiting partial molar volume (V_ϕ^0) and experimental slope (S_V^*) for sodium molybdate and tungstate in different aqueous acetonitrile mixtures at different temperatures (standard errors are given in parenthesis)

Mass % of aceto-nitrile	$V_\phi^0 \times 10^6$, m^3 mol^{-1}			$S_V^* \times 10^6$, m$^{9/2}$ mol$^{-3/2}$		
	298.15 K	308.15 K	318.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K
	Sodium molybdate					
10	69.94 (± 0.001)	75.05 (± 0.002)	76.28 (± 0.001)	−97.65 (± 0.003)	−100.40 (± 0.004)	−134.08 (± 0.02)
20	90.32 (± 0.011)	101.93 (± 0.002)	109.25 (± 0.011)	−110.31 (± 0.003)	−151.54 (± 0.005)	−178.02 (± 0.002)
30	109.11 (± 0.010)	121.71 (± 0.002)	144.06 (± 0.001)	−168.14 (± 0.003)	−236.89 (± 0.006)	−354.24 (± 0.012)
	Sodium tungstate					
10	62.97 (± 0.002)	65.01 (± 0.001)	72.18 (± 0.011)	−4.24 (± 0.002)	−32.33 (± 0.003)	−37.22 (± 0.002)
20	86.99 (± 0.002)	103.78 (± 0.011)	119.42 (± 0.003)	−97.01 (± 0.004)	−178.00 (± 0.001)	−253.64 (± 0.001)
30	108.69 (± 0.011)	126.64 (± 0.002)	148.42 (± 0.001)	−240.51 (± 0.003)	−274.82 (± 0.004)	−366.89 (± 0.002)

Table 4. Values of various coefficients (a_i, m^3 mol^{-1}) of Eq. (3) for sodium molybdate and tungstate in different aqueous acetonitrile mixtures (x – mass % of acetonitrile)

x	a_0	a_1	a_2
	Sodium molybdate		
10	–1850.409	12.180	–0.019
20	–2226.556	14.166	–0.021
30	4221.842	–28.359	0.049
	Sodium tungstate		
10	2368.232	–15.409	0.026
20	–941.888	5.165	–0.006
30	1332.920	–9.816	0.019

Table 5. Limiting partial molar expansibilities (ϕ_E^0) for sodium molybdate and sodium tungstate in different aqueous binary mixtures of acetonitrile at different temperatures (x – mass % of acetonitrile)

x	ϕ_E^0, m^3 mol^{-1} K^{-1}			$\left(\frac{\delta\phi_E^0}{\delta T}\right)_p$
	298.15 K	308.15 K	318.15 K	
	Sodium molybdate			
10	0.8503	0.4703	0.0903	–0.038
20	1.6437	1.2237	0.8037	–0.042
30	0.8597	1.8397	2.8197	0.098
	Sodium tungstate			
10	0.0948	0.6148	1.1348	0.052
20	1.5872	1.4672	1.3472	–0.012
30	1.5137	1.8937	2.2737	0.038

$$(\delta\phi_E^0/\delta T)_p = 2a_2.$$

If the sign of $(\delta\phi_E^0/\delta T)_p$ is positive or small negative the electrolyte is a structure maker, otherwise it is a structure breaker. As evident from Table 5, the electrolytes under investigation generally act as structure maker and their structure making capacity increases with the mass % of acetonitrile in the mixtures. Thus in general, it may be concluded that both the electrolytes are characterized by the absence of caging effect [17, 19].

The viscosity data of solutions for the electrolytes in 10, 20, 30 mass % of acetonitrile + water mixtures have been analyzed using the Jones–Dole [20] equation;

$$(\eta/\eta_0 - 1)/c^{1/2} = A + Bc^{1/2}, \quad (5)$$

where η_0 and η are the viscosities of solvent/solvent mixtures and solution, respectively. A and B are the constants estimated by a least-squares method and reported in Table 6. A perusal of Table 6 shows that the values of the A coefficient are negative for all the solutions under investigation at all experimental temperatures. These results indicate the presence of weak ion–ion interactions, and these interactions further decrease with an increase in both the temperature and amount of acetonitrile in the mixture, suggesting an increase in ion–solvation and thereby solubility of the electrolytes under investigation. Interestingly, values are found to be more negative for sodium tungstate and thus it may be concluded that sodium tungstate is more soluble in aqueous acetonitrile solutions than sodium molybdate.

The B-coefficient [21, 22] reflects the effects of ion–solvent interactions on the solution viscosity. The viscosity B-coefficient is a valuable tool to provide information concerning the solvation of the solutes and their effects on the structure of the solvent in the near environment of the solute molecules on ions. Table 6 illustrates that the values of the B-coefficient of sodium molybdate and sodium tungstate in the studied solvent

Table 6. Values of A and B-coefficients for sodium molybdate and sodium tungstate in different aqueous acetonitrile mixtures at different temperatures (standard errors are given in parenthesis)

x	A, $m^{3/2}$ $mol^{-1/2}$			B, m^3 mol^{-1}		
	298.15 K	308.15 K	318.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K
	Sodium molybdate					
10	–0.009 (± 0.003)	–0.019 (± 0.001)	–0.109 (± 0.004)	1.059 (± 0.002)	1.046 (± 0.001)	1.043 (± 0.002)
20	–0.037 (± 0.002)	–0.032 (± 0.005)	–0.095 (± 0.001)	1.776 (± 0.001)	1.790 (± 0.003)	2.159 (± 0.001)
30	–0.016 (± 0.004)	–0.088 (± 0.001)	–0.135 (± 0.002)	1.803 (± 0.004)	2.132 (± 0.002)	2.092 (± 0.003)
	Sodium tungstate					
10	0.037 (± 0.001)	–0.085 (± 0.003)	–0.119 (± 0.002)	0.738 (± 0.001)	0.959 (± 0.002)	1.071 (± 0.004)
20	–0.069 (± 0.002)	–0.254 (± 0.003)	–0.457 (± 0.002)	1.749 (± 0.003)	2.238 (± 0.001)	3.519 (± 0.002)
30	–0.250 (± 0.001)	–0.314 (± 0.004)	–0.442 (± 0.003)	2.073 (± 0.005)	2.490 (± 0.002)	3.376 (± 0.011)

Table 7. Values of $\bar{V}_1^0$, $\bar{V}_2^0$, $\Delta\mu_1^{0\neq}$, $\Delta\mu_2^{0\neq}$, $T\Delta S_2^{0\neq}$ and $\Delta H_2^{0\neq}$ for sodium molybdate and sodium tungstate in different aqueous binary mixtures of acetonitrile at different temperatures

Parameter	10 mass % of acetonitrile + water			20 mass % of acetonitrile + water			30 mass % of acetonitrile + water		
	298.15 K	308.15 K	318.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K
$\bar{V}_1^0 \times 10^6$, $m^3\ mol^{-1}$	1.946	1.953	1.961	2.111	2.124	2.138	2.307	2.325	2.342
$\Delta\mu_1^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	9.282	9.078	8.882	9.469	9.364	9.089	9.678	9.488	9.322
Sodium molybdate									
$\bar{V}_2^0 \times 10^6$, $m^3\ mol^{-1}$	6.994	7.504	7.628	9.032	10.193	10.925	10.911	12.170	14.406
$\Delta\mu_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	150.595	153.550	157.183	226.151	234.965	287.034	212.611	255.288	259.208
$T\Delta S_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	−98.896	−102.213	−105.215	−906.957	−937.377	−967.796	−695.808	−719.145	−742.483
$\Delta H_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	51.699	51.337	51.968	−680.806	−702.412	−680.762	−483.197	−463.857	−483.275
Sodium tungstate									
$\bar{V}_2^0 \times 10^6$, $m^3\ mol^{-1}$	6.297	6.499	7.218	8.699	10.378	11.942	10.869	12.664	14.842
$\Delta\mu_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	108.871	140.871	160.434	222.622	289.219	456.493	241.620	295.240	404.675
$T\Delta S_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	−768.675	−794.457	−820.238	−3486.432	−3603.367	−3720.303	−2430.742	−2512.270	−2593.797
$\Delta H_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	−659.804	−653.586	−659.804	−3263.810	−3314.150	−3263.810	−2189.120	−2217.030	−2189.120

systems are positive, thereby suggesting the presence of strong ion–solvent interaction and these types of interactions are strengthened with a rise in both the temperature and mass % of acetonitrile in the mixtures. Similar result was reported earlier by us for sodium molybdate in aqueous 1,4-dioxane mixtures [7]. However, sodium tungstate is found to be more efficient in modifying the solvent viscosity as manifested by its larger viscosity *B*-coefficient values compared to those of sodium molybdate. This also suggests that tungstate ion is more efficient in modifying the solvent viscosity. The viscosity data have also been analyzed on the basis of transition state theory of relative viscosity of the electrolytes, suggested by Feakins et. al [23] using the following equation:

$$\Delta\mu_2^{0\neq} = \Delta\mu_1^{0\neq} + \frac{RT}{\bar{V}_1^0}(1000B - \bar{V}_2^0 - \bar{V}_1^0), \qquad (6)$$

where $\bar{V}_1^0$ and $\bar{V}_2^0$ are the partial molar volumes of the solvent and solute, respectively. The contribution per mole of the solute to the free energy of activation of viscous flow ($\Delta\mu_2^{0\neq}$) of the solutions was determined from the above relation and listed in Table 7. The free energy of activation of viscous flow of the pure solvent ($\Delta\mu_1^{0\neq}$) is given by the relation [24]:

$$\Delta\mu_1^{0\neq} = \Delta G_1^{0\neq} = RT\ln(\eta_0\bar{V}_2^0/hN), \qquad (7)$$

where *N* is the Avogadro's number and the other symbols have their usual significance. The values of the parameters $\Delta\mu_1^{0\neq}$ and $\Delta\mu_2^{0\neq}$ are reported in Table 7. Table 7 shows that $\Delta\mu_1^{0\neq}$ is practically constant at all the solvent compositions and temperatures, implying that $\Delta\mu_2^{0\neq}$ is dependent mainly on the viscosity *B*-coefficients and $(\bar{V}_1^0 - \bar{V}_2^0)$ terms. Also $\Delta\mu_2^{0\neq}$ values were found to be positive at all the experimental temperatures and hence the formation of the transition state is less favourable in the presence of these anions. According to Feakins et. al [23] $\Delta\mu_2^{0\neq} > \Delta\mu_1^{0\neq}$ for electrolytes having positive *B*-coefficients and indicates a stronger ion–solvent interactions, thereby suggesting that the formation of transition state is accompanied by the rupture and distortion of the intermolecular forces in solvent structure [25]. The greater the value of $\Delta\mu_2^{0\neq}$, the greater is the structure making tendency of the electrolyte. Thus tungstate ion is a better structure maker than molybdate ion in aqueous acetonitrile solutions. The entropy of activation for electrolytic solutions has been calculated using the relation [23]:

$$\Delta S_2^{0\neq} = -d(\Delta\mu_2^{0\neq})/dT, \qquad (8)$$

where $\Delta S_2^{0\neq}$ has been obtained from the negative slope of the plots of $\Delta\mu_2^{0\neq}$ against T by using a least squares treatment.

The activation enthalpy ($\Delta H_2^{0\neq}$) has been calculated using the relation [23]:

$$\Delta H_2^{0\neq} = \Delta\mu_2^{0\neq} + T\Delta S_2^{0\neq}. \quad (9)$$

The value of $\Delta S_2^{0\neq}$ and $\Delta H_2^{0\neq}$ are listed in Table 7 and they are found to be negative for all the electrolytic solutions at all the temperatures suggesting that the transition state is associated with bond formation and increase in order. Although a detailed mechanism for this cannot be easily advanced, it may be suggested that the slip-plane is in the disordered state [23, 26].

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to the Departmental Special Assistance Scheme under the University Grants Commission, New Delhi (No. 540/6/DRS/2002, SAP–1) for financial support.

REFERENCES

1. J.M. McDowali and C.A. Vincent, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **1**, 1862 (1974).
2. M.R.J. Deck, K.J. Bird and A.J. Parker, Aust. J. Chem. **28**, 955 (1975).
3. M.N. Roy, B. Sinha, R. Dey and A. Sinha, Int. J. Thermophys. **26**, 1549 (2005).
4. M.N. Roy, B. Sinha, V.K. Dakua and A. Sinha, Pak. J. Sci. Ind. Res. **49**, 153 (2006).
5. M.N. Roy and A. Sinha, J. Indian. Chem. Soc. **83**, 160 (2006).
6. M.N. Roy and A. Sinha, Phys. Chem. Liq. **45**, 67 (2007).
7. V.K. Dakua, B. Sinha and M.N. Roy, Phys. Chem. Liq. 45. 549 (2007).
8. C.G. Janz and R.P.T. Tomkins, *Non-aqueous Electrolytes Handbook* (Academic Press, New York, 1973), Vol. 2.
9. J.D. Lee, *Concise Inorganic Chemistry*, 5th ed. (Blackwell Science Ltd, Oxford, 1999).
10. J.M. Chakraborty and B. Das, Z. Phys. Chem. **218**, 219 (2004).
11. M.N. Roy, A. Sinha and B. Sinha, J. Solution. Chem. **34**, 1311 (2005).
12. M.N. Roy, B. Sinha and V.K. Dakua, J. Chem. Eng. Data. **51**, 590 (2006).
13. M.N. Roy and A. Sinha, Fluid Phase Equilibria. **243**, 133 (2006).
14. M.N. Roy and M. Das, Russian. J. Phys. Chem, **80**, S163 (2006).
15. D.O. Masson, Phil. Mag. **8**, 218 (1929).
16. D. Ghosh and B. Das, J. Chem. Eng. Data. **49**, 1771 (2004).
17. F.J. Millero, *Structure and Transport Process in Water and Aqueous Solutions*, (R. A. Horne, New York, 1972).
18. L.G. Hepler, Can. J. Chem, **47**, 4617 (1969).
19. M.L. Parmar and D.S. Banyal, Indian. J. Chem. **44A**, 1582 (2005).
20. G. Jones and M. Dole, J. Am. Chem. Soc. **51**, 2950 (1929).
21. F. J. Millero, A. Losurdo and C. Shin, J. Phys. Chem. **82**, 784 (1978).
22. F.J. Millero, Chem. Rev. **71**, 147 (1971).
23. D. Feakins, D.J. Freemantle and K.G. Lawrence, J. Chem. Soc., Faraday Trans I, **70**, 795 (1974).
24. B. Das and D.K. Hazra, J. Phys. Chem. **99**, 269 (1995).
25. B. Samantaray, S. Mishra and U.N. Dash, J. Teach. Res. Chem, **11**, 87 (2005).
26. Mithlesh and M. Singh, J. Indian. Chem. Soc, **83**, 803 (2006).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1100–1104

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 542.61

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПАРОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ФЕНОЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2008 г. В. Н. Бехтерев

ФГУ "Научно-исследовательский центр курортологии и реабилитации", Сочи

E-mail: vic-bekhterev@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.05.2007 г.

На примере низкомолекулярных карбоновых кислот C_2–C_6 и фенолов изучено влияние молекулярного строения извлекаемых компонентов и типа применяемого экстрагента на эффективность парофазного выделения из воды. Установлена зависимость параметров экстракции от длины молекулы аналита и ее полярности. Результатами эксперимента и корреляции подтверждена справедливость предложенной модели механизма парофазной экстракции. Выполнена количественная оценка изменения энергии Гиббса экстракционного равновесия с ростом длины молекулы аналита в гомологическом ряду органических кислот C_2–C_6 и полярности молекулы на примере изомеров крезола.

Способ парофазной экстракции [1] позволяет в отличие от жидкостной использовать водорастворимые органические жидкости. Кроме того, полярность экстрагента влияет на селективность выделения целевого вещества [2]. Вместе с тем и структура молекулы аналита также определяет глубину его перераспределения между паром экстрагента и водным раствором в исследуемой гетерогенной системе. Изучение указанных закономерностей даст возможность в перспективе прогнозировать эффективность парофазной экстракции.

В работе [2] был предположен экстракционный механизм извлечения органических кислот из воды в пар органических растворителей – парофазная экстракция (ПФЭ). Зависимость эффективности выделения кислот C_2–C_6 в парофазный экстракт-конденсат от природы экстрагента и аналита нашла свое объяснение в рамках предложенной теоретической модели. В результате получено математическое выражение для константы парофазной экстракции $^*K_{eq}$ [2]:

$$^*K_{eq} = V_L/[(m_0/m_D - 1)V_D], \qquad (1)$$

где m_0 и m_D – масса аналита в исходном водном растворе и парофазном экстракте; V_L и V_D – объемы жидкости и парофазного экстракта после процедуры ПФЭ соответственно.

Коэффициент $^*K_{eq}$ – реально измеряемый параметр. Он учитывает изменение объема исходного образца водного раствора при ПФЭ при испарении части воды и соконденсации ее вместе с парами добавляемого экстрагента. Параметр $^*K_{eq}$ отличается от константы экстракционного равновесия в системе жидкость–пар K_{eq} множителем ρ_D/ρ_V [2], который в условиях опыта является постоянной величиной, так как компонентный состав пара и конденсата идентичны (ρ_V и ρ_D – плотность пара и конденсата соответственно).

В настоящей работе для более широкого круга веществ с применением ИК-фурье-спектроскопии получены дополнительные факты, подтверждающие справедливость выдвинутого в работе [2] представления о механизме ПФЭ.

Действительно, если исходить из предположения, что эффективность выхода растворенных в воде веществ в пар при дистилляции определяется их летучестью [3], то в соответствии со значениями давления насыщенных паров кислот C_2–C_6 [4–6] следует ожидать соотношение концентраций в парогазовой фазе (температура ПФЭ 95°C) при их одинаковом исходном содержании в водном растворе примерно таким $C_2 : C_3 : C_4 : C_5 : C_6 = 45 : 19 : 7 : 2 : 1$. Однако, как сообщается в [7], эффективность выделения кислот из воды даже в контактирующий с раствором инертный газ при газовой экстракции (ГЭ) имеет иной вид. Это указывает на связь массопереноса с индивидуальной растворимостью кислот в воде, повышением их гидрофобности в рассматриваемом ряду. При ПФЭ в контакте с водным раствором целевых компонентов находится пар органического растворителя [1, 2]. Эксперимент показал (см. табл. 1), что если в водный раствор органических кислот, находящийся в герметичном сосуде, предварительно добавить этанол, то это приводит к существенному по сравнению с ГЭ, т.е. без добавки спирта, возрастанию их концентраций в парогазовой фазе. Следовательно, представленные в табл. 1 результаты доказывают участие паров этанола в трансграничном переносе растворенных органических веществ. Кроме того, приведенные данные демонстрируют преимущества ПФЭ над ГЭ в

Таблица 1. Состав парогазовой фазы при газовой (воздух) и парофазной (+3% этанола) экстракции карбоновых кислот из воды при 100°C

Вид экстракции	Содержание кислоты в парогазовой фазе, мкг/мл				
	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
Газовая	0.14 ± 0.04	0.30 ± 0.03	0.38 ± 0.03	0.52 ± 0.06	0.64 ± 0.07
Парофазная	0.23 ± 0.01	0.65 ± 0.06	0.68 ± 0.09	0.96 ± 0.07	1.2 ± 0.1

Примечание. Исходное содержание кислот в водном растворе (5 мл), помещенном в герметичный пенициллиновый флакон на кипящую водяную баню, в обоих опытах составляло, мкг/мл: уксусной (C_2) – 328; пропионовой (C_3) –-364; масляной (C_4) – 287; валериановой (C_5) – 304; капроновой (C_6) – 305.

Таблица 2. Коэффициенты распределения органических веществ при выделении из воды методами газовой (ГЭ), парофазной (ПФЭ) и жидкостной экстракции (ЖЭ)

Аналит	ГЭ [7]	ПФЭ		ЖЭ [10]	
	азот	метанол	этанол	*н*-пентанол	этоксиэтан
Уксусная	0.00059	0.36 ± 0.053	0.34 ± 0.033	–	0.5
Пропионовая	0.00089	1.3 ± 0.25	1.1 ± 0.11	2.98	1.86
Масляная	0.00105	2.4 ± 0.54	1.9 ± 0.18	–	6.31
Валериановая	0.00152	3 ± 1.0	3.1 ± 0.53	34.7	10.0
Капроновая	–	5 ± 1.5	4.6 ± 0.69	123.0	93.3
Фенол	0.000735	–	0.61 ± 0.075	36.8	17.0
о-Крезол	0.0037	–	2.2 ± 0.24	92.5	–
м-Крезол	0.00141	–	0.97 ± 0.087	–	–
п-Крезол	0.00159	–	0.94 ± 0.081	192	–

Примечание. Коэффициент распределения $K_{eq} = c_{org}/c_{water}$, в случае ПФЭ $^*K_{eq} = K_{eq}(\rho_D/\rho_V)$.

эффективности извлечения низкомолекулярных жирных кислот из воды.

Известно также, что механизм жидкостной экстракции из водных растворов органических веществ основан на замещении молекулами экстрагента молекул воды в гидратной оболочке аналита [8]. Возникают новые ассоциаты экстрагируемого вещества и растворителя. С учетом этого в настоящей работе парофазная экстракция, как явление экстракции паром органического растворителя извлекаемых компонентов из воды, была изучена методом инфракрасной фурье-спектроскопии.

На рис. 1 представлены индивидуальные ИК-спектры пропускания насыщенных паров пропионовой кислоты и метанола, а также их смеси. Видно, что ИК-спектр образца смеси насыщенных паров метанола и пропионовой кислоты не может быть получен путем аддитивного сложения соответствующих спектров индивидуальных веществ. Эксперимент показал также, что смешивание насыщенных паров метанола и пропионовой кислоты приводит к сдвигу максимумов поглощения C=O-связи при 1730 $см^{-1}$ и CO–OH-связи при 1245 $см^{-1}$ кислоты в длинноволновую область спектра соответственно на 5 и 20 $см^{-1}$. Кроме того, наблюдается и заметное их уширение. Результаты дают основание полагать, что в паровой фазе имеет место ассоциация молекул аналита с молекулами экстрагента, спирта. Косвенным подтверждением этому служат также данные [9] о существовании димеров даже в газовой фазе у уксусной и масляной кислот за счет водородной связи, что сопровождается аналогичными изменениями в колебательном спектре.

Полученные в модельных экспериментах по уравнению (1) значения коэффициентов парофазной экстракции $^*K_{eq}$ метанолом и этанолом из воды для указанных карбоновых кислот и ряда фенольных соединений представлены в табл. 2. В ней для сравнения также приведены соответствующие константы экстракции этих веществ методом жидкостной (ЖЭ) и газовой экстракции (ГЭ). Сопоставление экстракционных параметров между собой свидетельствует о промежуточном по эффективности положении ПФЭ.

Предложенная в [2] на основании экспериментальных и расчетных данных модель механизма ПФЭ предполагает существование термодинамического равновесия между паром и жидкостью. С

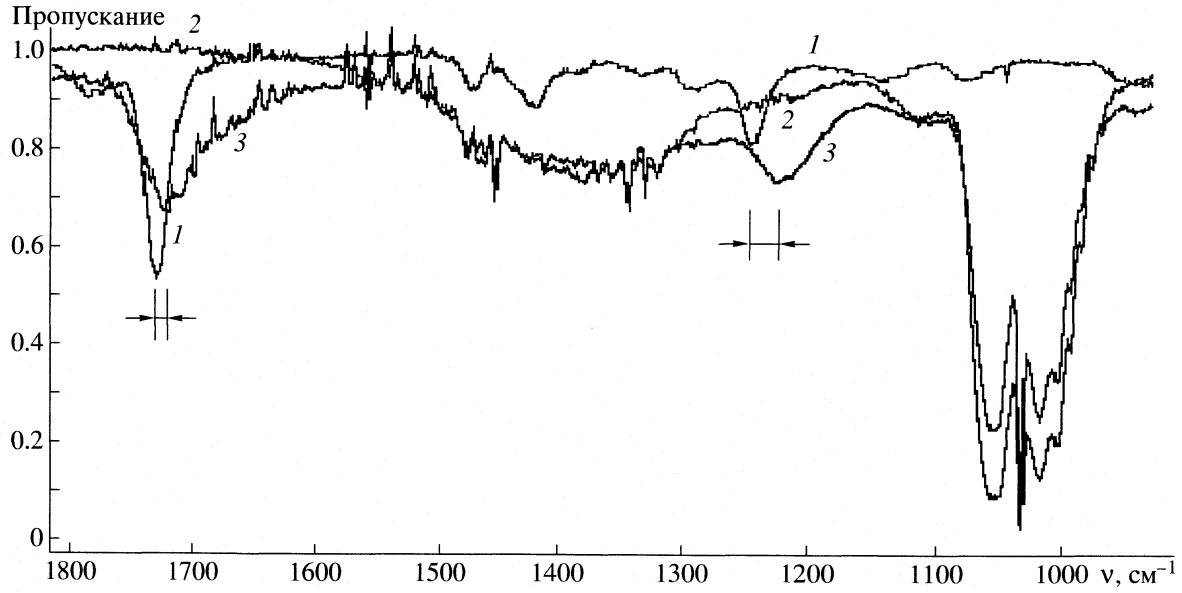


Рис. 1. ИК-спектры насыщенных паров в режиме измерения пропускания на фурье-спектрофотометре "ИКАР" с разрешением 0.5 $см^{-1}$ в газовой кювете с KBr-окнами, оптический путь 19.3 мм, при 20°C; *1* – пропионовая кислота; *2* – метанол; *3* – смесь пропионовой кислоты и метанола.

другой стороны, в условиях экстракционного равновесия для каждого извлекаемого компонента смеси выполняется равенство химических потенциалов в жидкой μ_L и паровой фазах μ_V (при T, p = = const):

$$\mu_L = \mu_V, \tag{2}$$

$$\mu_L^\circ + RT\ln a_L = \mu_V^\circ + RT\ln a_V, \tag{3}$$

где μ_L° и μ_V° – соответственно мольные химические потенциалы аналита в жидкой и паровой фазах; a_L и a_V – его активности в жидкой и паровой фазах.

Из уравнения (3) получим известное выражение для константы экстракционного равновесия:

$$RT\ln a_V - RT\ln a_L = RT\ln(a_V/a_L) = \\ = RT\ln K_{eq} = \mu_L^\circ - \mu_V^\circ = -\Delta G^\circ, \tag{4}$$

$$\ln K_{eq} = -\Delta G^\circ/RT, \tag{5}$$

где ΔG° – мольное значение изменения энергии Гиббса при ПФЭ; $K_{eq} = a_V/a_L$ – константа равновесия при ПФЭ, в условиях малых концентраций $c_V \approx a_V$ и $c_L \approx a_L$.

Из представленных в табл. 2 результатов видно, что величина $^*K_{eq}$ (соответственно и K_{eq}) зависит от молекулярного строения извлекаемого вещества. Получить дополнительную информацию о механизме ПФЭ позволяют корреляционные зависимости. Такие закономерности для константы распределения аналита между двумя фазами установлены в жидкостной экстракции: связь с растворимостью аналита в контактирующих фазах, ее зависимость от межфазного поверхностного натяжения, диэлектрической проницаемости [8]. Наиболее интересные сведения получены при изучении зависимости экстракционных параметров от строения молекул строения в гомологических рядах.

При изучении экстракционного процесса в гомологическом ряду можно получить дополнительную информацию о межмолекулярных взаимодействиях, лежащих в основе изучаемого явления массопереноса через границу раздела фаз. Действительно, представив данные для карбоновых кислот C_2–C_6 в виде зависимости логарифма $\ln^*K_{eq}$ от количества атомов углерода в молекуле кислоты получим, как и в случае ЖЭ [8], линейную зависимость. Из рис. 2 следует, что при ПФЭ указанных кислот метанолом и этанолом тангенс угла наклона прямых существенно отличается от соответствующих параметров, полученных при жидкостной и газовой экстракции этих веществ из воды (см. табл. 3), а по величине занимает промежуточное значение. Более значительное изменение энергии Гиббса при переходе веществ из одной фазы в другую (больший угол наклона графика) с удлинением молекулы экстрагируемого вещества на одну группу $–CH_2–$ в случае ЖЭ по сравнению с ГЭ связано с тем, что в конденсированной фазе по причине меньших межмолекулярных расстояний силы взаимодействия значительнее, чем в газовой. Энергетический эффект, интенсивность роста константы экстракции с увеличением длины молекулы аналита на одну группу $–CH_2–$ больше, чем в случае ПФЭ и ГЭ. С этих позиций объяснимо различие в изменении энергии Гиббса

в гомологическом ряду рассматриваемых кислот при ПФЭ и ГЭ.

Иными словами, полученные данные свидетельствуют о том, что пар – это уже не жидкость, но еще и не газ. Молекулы извлекаемого вещества в паровой фазе контактируют с меньшим количеством молекул экстрагента, чем в случае жидкостной экстракции. С другой стороны, они менее изолированы, чем в газовой среде, где зависимость эффективности выхода молекул из жидкости в газ в гомологическом ряду с увеличением молекулярной массы не так резко выражена: тангенс угла наклона графика имеет относительно небольшую величину.

Параметр $*K_{eq}$, согласно [2], отличается от истинной константы распределения K_{eq} множителем ρ_D/ρ_V. Тогда

$$\ln(*K_{eq}) = \ln(K_{eq}\rho_D/\rho_V) = \ln(K_{eq}) + \ln(\rho_D/\rho_V), \quad (6)$$

$$\ln(K_{eq}) = \ln(*K_{eq}) - \ln(\rho_D/\rho_V). \quad (7)$$

Следовательно, при переходе от $*K_{eq}$ к истинной константе распределения целевого вещества между паром и водной средой (K_{eq}) при ПФЭ метанолом и этанолом характер зависимости экстракционных параметров в гомологическом ряду кислот C_2–C_6 фактически не меняется. График лишь смещается по оси ординат на величину $\ln(\rho_D/\rho_V)$, и параметр b в нашем случае для ПФЭ стремится к величине коэффициента b, полученной при ГЭ указанных кислот азотом.

Таким образом, на примере гомологического ряда карбоновых кислот C_2–C_6 показано, что с увеличением молекулярной массы, т.е. количества групп $-CH_2-$ в молекуле, эффективность их ПФЭ из воды спиртами возрастает (растет константа экстракции). Эта тенденция закономерна для всех рассмотренных гетерогенных систем: жидкость–жидкость (ЖЭ), жидкость–пар экстрагента (ПФЭ) и жидкость–газ (ГЭ).

Из уравнения (5) и данных для тангенса угла наклона корреляционной зависимости $\ln*K_{eq}$ от количества атомов углерода в молекуле кислоты (рис. 2 и табл. 3)[1] можно оценить изменение энергии Гиббса с увеличением длины молекулы на одну группу $-CH_2-$ для рассмотренных трех способов экстракции кислот C_2–C_6. С учетом температурных условий экстракции значения $\Delta G°$ для ПФЭ метанолом или этанолом (≈368 K) составляют ~ –1.9 кДж/моль, для ГЭ азотом (363 K) ~ –0.9 кДж/моль и для ЖЭ пентанолом-1 и гексанолом-1 (≈293 K) ~ –3.0 кДж/моль.

Однако с удлинением молекулы в изучаемом гомологическом ряду одновременно меняется и ее

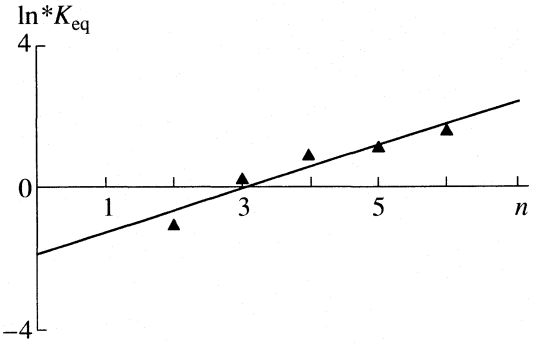


Рис. 2. Логарифмическая зависимость коэффициента парофазной экстракции $*K_{eq}$ метанолом и этанолом от числа атомов углерода (n) в молекуле карбоновой кислоты.

полярность. Так, дипольный момент молекулы уксусной кислоты равен 1.74 D, а масляной – 0.93 D [5]. Интересным представлялось исследовать вклад в общую энергетику явления парофазной экстракции $\Delta G°$, вносимый полярностью молекулы $\Delta G°_{дип}$. Это было изучено на примере изомеров крезола, молекулы которых, имея одинаковую массу, отличаются полярностью. Дипольные моменты молекул *о*-, *м*- и *п*-крезола равны 1.44, 1.60 и 1.64 D соответственно [5].

Из табл. 4 видно, что при ЖЭ алифатическими спиртами зависимость экстракционных параметров от полярности молекулы крезола плохо аппроксимируется прямой линией. Зависимость $\ln K_{eq}$ от дипольного момента молекулы крезола свидетельствует о том, что полярность молекулы экстрагируемого вещества не играет определяющей роли при трансграничном перемещении указанных веществ в случае ЖЭ нормальными спиртами C_6–C_8 из воды. Вместе с тем для всех трех спиртов имеется общая тенденция: переход от менее полярного *о*-крезола к более полярному *п*-

Таблица 3. Параметры линейной зависимости логарифма экстракционной константы $\ln K = aX + b$ от количества атомов углерода (X) в гомологическом ряду органических кислот C_2–C_6 при различных способах экстракции из воды (R^2 – достоверность аппроксимации)

Экстрагент	a	$-b$	R^2
н-Пентанол	1.24	2.63	1.00
н-Гексанол	1.23	2.66	1.00
Этоксиэтан	1.21	3.13	0.96
Тетрахлорметан	1.48	7.98	0.98
Азот* при 90°C	0.30	8.00	0.98
Метанол **	0.61	1.87	0.91
Этанол **	0.62	2.04	0.95

* ГЭ, ** ПФЭ, в остальных случаях – ЖЭ.

[1] Приведенные в [7] и [10] значения индивидуальных констант экстракции кислот и крезолов в табл. 3, 4 автором настоящей работы представлены в виде логарифмической зависимости с аппроксимацией к линейному виду по методу наименьших квадратов.

Таблица 4. Параметры линейной зависимости логарифма константы экстракции $\ln K = aX + b$ от величины дипольного момента (X) молекулы крезола при различных способах экстракции из воды

Экстрагент	a	b	R^2
Азот* при 90°C	−4.74	1.19	0.91
Этанол **	−4.5	7.25	0.98
н-Гексанол	0.45	4.34	0.16
н-Гептанол	0.50	4.17	0.23
н-Октанол	0.89	3.40	0.26
Тетрахлорметан	−7.72	12.70	0.96
Трихлорметан	−2.78	6.78	0.55

* ГЭ, ** ПФЭ, в остальных случаях – ЖЭ.

изомеру сопровождается небольшим возрастанием константы экстракции [10]. Из табл. 4 следует также, что применение таких гидрофобных растворителей, как четыреххлористый углерод или хлороформ, в ЖЭ крезолов сопровождается резким изменением характера зависимости. Тангенс угла наклона графика становится отрицательным и имеет уже заметную величину, как и в случае ПФЭ. С учетом полученных результатов ПФЭ крезолов из воды оценка по уравнению (5) величины прироста энергии Гиббса $\Delta G^{\circ}_{\text{дип}}$ с ростом полярности молекулы аналита на 1 D составляют в случае ПФЭ этанолом (≈368 K) ~ 13.8 кДж/моль, ГЭ азотом (363 K) ~ 14.3 кДж/моль и ЖЭ тетрахлорметаном (≈293 K) ~ 18.8 кДж/моль.

Таким образом, полученные корреляции между эффективностью ПФЭ кислородсодержащих органических веществ из воды и молекулярной структурой извлекаемого компонента, а также типа применяемого экстрагента нашли свое объяснение в рамках предложенной модели. Установленные закономерности на примере экстракции органических кислот и изомеров крезола будут полезны при расчете и прогнозировании экстракционных параметров парофазного выделения других органических веществ.

Автор выражает большую признательность Г.Б. Сергееву за оказанную помощь в проведении ИК-фурье-спектрофотометрических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бехтерев В.Н., Кабина Е.А.* Патент РФ на изобретение № 2296716, приоритет 02.03.2005, опубл. 10.04.2007
2. *Bekhterev V.N., Kabina E.A.* // Mend. Commun. 2007. V. 17. № 1. P. 45
3. *Сийрде Э.К., Теаро Э.Н., Миккал В.Я.* Дистилляция. М.: Химия, 1971. 216 с.
4. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, К.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
5. *Рабинович В.А., Хавин З.А.* Краткий химический справочник / Под ред. А.А. Потехина и М.И. Ефремова. 4-е изд. стереотипное. СПб: Химия, 1994. 432 с.
6. Справочник химика. Т. 1. Л.: Химия, 1966. 1072 с.
7. *Витенберг А.Г.* // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 1. С. 7.
8. *Коренман И.М.* Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1977. 200 с.
9. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия / Пер. с англ. М.: Мир. 1982. С. 172.
10. *Коренман И.М.* Коэффициенты распределения органических соединений. Справочник. Воронеж: Изд. ВГУ, 1992. 336 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1105–1110

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.353.3:543.422

АССОЦИАЦИЯ КАТИОНОВ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С АНИОНАМИ ФЕНОЛОВОГО КРАСНОГО В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2008 г. С. А. Шаповалов, Я. С. Киселева

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Украина
E-mail: serghey.a.shapovalov@univer.kharkov.ua

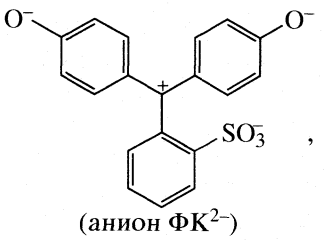
Поступила в редакцию 14.06.2007 г.

Детально исследовано взаимодействие катионов цианиновых красителей пинацианола (ПНЦ) и хинальдинового красного (ХК) с одно- и двухзарядными анионами фенолового красного (ФК) в водном растворе. Показано, что, несмотря на принципиально разную геометрию, между противоионами возникает ощутимое взаимодействие, приводящее к образованию ионных ассоциатов. Проведен расчет энергий ПНЦ, ХК, ФК и ассоциатов. Установлено, что добавки катионного или анионного ПАВ вызывают разрушение ассоциатов. Отмечен неочевидный характер разрушения ассоциатов ФК, обнаруженный для системы "$ПНЦ^+ + ФК^-$", который может послужить основой перспективных разработок количественных и тестовых определений катионных ПАВ в растворе.

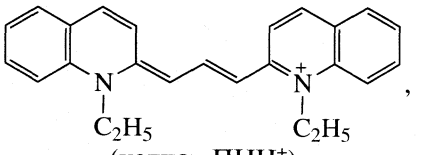
Известно (см. обзор [1]), что образование гетероассоциатов между ионами красителей приводит к существенному изменению светопоглощающих свойств раствора. Изучение ассоциации в водных растворах представляет интерес, поскольку именно в воде протолитические и агрегативные формы красителей проявляют уникальные свойства. В полной мере это относится к сульфофталеиновым (СФТ) красителям. За последние несколько лет традиционное изучение СФТ в качестве кислотно-основных индикаторов в средах разной полярности уступает первенство исследованию и применению их как контрастных маркеров, высокочувствительных сенсоров, эффективных зондов в различных физико-химических и биохимических процессах. Во многих случаях это связано со способностью красителя ассоциировать с противоположно заряженными ионами (в особенности содержащими в своем составе развитые π-электронные системы [2, 3]) и с возможностью регулирования степени этого взаимодействия в желаемом направлении.

Из числа СФТ своей способностью к ионной ассоциации обращает на себя внимание феноловый красный (ФК). Так, разработан высокочувствительный способ обнаружения витамина B_1, основанный на образовании ассоциата между витамином и ФК [4]. Установлена целесообразность введения ФК как окрашенного реагента в полимерные матрицы [5], поливинилспиртовые мембраны с целью придания им светочувствительности и большей устойчивости [6, 7]. Этот краситель успешно себя зарекомендовал в создании новых спектрально-волоконных pH-сенсоров клеток и биологических тканей [8], в разработке перспективных биотехнологий мониторинга химического состава биохимических систем и биологических объектов (например, определение кислотности клеточной жидкости [9], контроль за процессами жидкостного обмена через слизистые оболочки [10] и кожные покровы [11]). Оказалось, что в ряду сульфофталеинов ФК обладает наибольшей скоростью ферментативного обесцвечивания [12]. Кроме того, несколько ранее сообщалось [13] о перспективах применения ассоциатов красителей для разработки высокочувствительных определений ионных ПАВ в водных растворах. Очевидно, без знания равновесных, термодинамических характеристик процессов его ассоциации нельзя ожидать эффективного использования ФК.

Данное исследование посвящено рассмотрению особенностей ассоциации одно- и двухзарядного анионов ФК с однозарядными катионами цианиновых красителей: пинацианола (ПНЦ) и хинальдинового красного (ХК)



(анион $ФК^{2-}$)

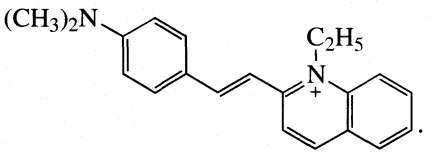


(катион $ПНЦ^+$)

Таблица 1. Значения параметров уравнений линейных регрессий

Частица	τ, нм	B	s_B	$k \times 10^{-4}$	s_k	r	s_r
$ФК^-$	430	–0.0124	0.0083	2.43	277.5	0.9981	0.018
$ФК^{2-}$	558	0.00944	0.015	67.55	322.0	0.9999	0.0054
$ХК^+$	528	–0.0379	0.015	3.37	324.5	0.9996	0.033

Обозначения см. текст.



(катион $ХК^+$)

Отметим, что благодаря своим физико-химическим свойствам многие цианины проявляют склонность к ассоциации [14]. Катионы ПНЦ и ХК зарекомендовали себя подходящими противоионами в изучении свойств ионных ассоциатов красителей разных классов [1, 15, 16], в том числе и СФТ [15, 17]. С физико-химической стороны представляется также важным установить, как влияют добавки ионных ПАВ на ассоциаты ФК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведение измерений и обработка полученных результатов подробно изложены в работах [15, 18, 19].

В работе использовали натриевую соль ФК, хлоридные соли ПНЦ и ХК; в качестве ПАВ – анионный додецилсульфат натрия (ДДСН) и катионный цетилпиридиний бромид (ЦПБ), которые содержали не менее 98% основного вещества. Кислотность среды создавали фосфатным, боратным, уксусно-ацетатными буферными растворами, добавками хлоридной кислоты, гидроксида натрия. Установлено, что компоненты буферных растворов в используемых количествах не оказывают заметного влияния на изучаемые процессы ассоциации.

Для интерпретации спектральных измерений в рамках равновесного подхода важно соблюдение основного закона светопоглощения окрашенными протолитическими формами. Поэтому нами установлены концентрационные интервалы выполнимости этого закона. Оказалось, что прямолинейная зависимость значений оптической плотности от концентрации красителя удовлетворительно соблюдается в области концентраций ФК от 1×10^{-6} до 9×10^{-5} моль/л и ХК от 1×10^{-6} до 1×10^{-4} моль/л. Параметры уравнений линейных регрессий приведены в табл. 1. Рассмотрены уравнения вида $A_\lambda = B + kc$, где A_λ – оптическая плотность при длине волны λ, нм, соответствующей максимуму полосы поглощения; c – начальная концентрация красителя, моль/л; r – коэффициент корреляции; s_B, s_k и s_r – стандартные отклонения соответствующих параметров (проанализировано по три серии независимых определений, восемь-девять концентраций в каждой серии). Как следует из табл. 1, значения $B \longrightarrow 0$, т.е. $A_i \approx kc$.

Для ПНЦ основной закон светопоглощения соблюдается в узком интервале концентраций (3×10^{-7}–4×10^{-6} моль/л), поскольку ПНЦ склонен к самоассоциации. По этой причине концентрации ПНЦ $> 4 \times 10^{-6}$ моль/л не создавали. Спектры поглощения измеряли при температуре ~20°C на спектрофотометрах "Hitachi-U3210" и "СФ-46".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состояние ФК, ПНЦ, ХК в водном растворе. Схему равновесия ФК в растворе как трехосновной кислоты можно формально представить в виде

$$H_3An^+ \rightleftharpoons H_2An^0 \rightleftharpoons HAn^- \rightleftharpoons An^{2-}.$$

Катионы H_3An^+ заметны в ацетонитриле, не содержащем воды [20, 21]. Формы H_2An^0 и HAn^- существуют в виде смеси таутомерных форм [22, 23], доли которых зависят от природы и состава растворителя. В водной среде катион и молекула ФК окрашены слабо, а анионы HAn^- и An^{2-} обладают достаточной интенсивностью светопоглощения (см. значения коэффициента молярного поглощения ε_{max} в табл. 2), что благоприятствует спектральному изучению ионной ассоциации анионов в области весьма низких концентраций частиц (на уровне 1×10^{-6} моль/л). К преимуществам ФК по сравнению с некоторыми другими СФТ следует отнести то обстоятельство, что полосы поглощения HAn^- и An^{2-} хорошо различимы (см. значения λ_{max} в табл. 2), а варьированием кислотности среды удается создать практически полное доминирование в растворе желаемого аниона (для этого величина pH задается в соответствии со значениями pK_{a1} и pK_{a2}, табл. 2). Катионы цианинов (Ct^+) протонизуются в кислой среде

$$Ct^+ + H^+ \rightleftharpoons HCt^{2+}$$

и образуют CtOH в щелочной:

$$Ct^+ + OH^- \rightleftharpoons CtOH.$$

Таблица 2. Характеристики цианиновых красителей и ФК

Параметр	$ФК^-$ [22]	$ФК^{2-}$ [22]	$ПНЦ^+$ [24]	$ХК^+$	Параметр	ФК	ПНЦ	ХК
l_{max}, нм	430	558	600 (α-полоса), 550 (β-полоса)	528	pK_{a1}	1.03 [25]	3.5 [26]	2.63 [22]
ε_{max}, л/(моль см)	2.4×10^4	6.2×10^4	1.3×10^5	3.1×10^4	pK_{a2}	8.00 [22]	–	–

Примечание. Погрешность значений λ_{max} составляет ±1 нм, ε_{max} ±500 л/(моль см).

В обоих случаях эти процессы приводят к частичному обесцвечиванию водных растворов ПНЦ и ХК за счет нарушения сопряжения полиметиновой цепи хромофора.

Для определения оптимальных условий ассоциации нами (на основании термодинамических значений констант кислотно-основных равновесий) уточнены области существования изучаемых частиц (рис. 1, ионная сила раствора $I \longrightarrow 0$).

Отметим, что при исследовании взаимодействия Ct^+ с HAn^- и An^{2-} необходимо соблюдать кислотность среды, которая обеспечивает сосуществование соответствующих ионных форм. В противном случае интерпретация экспериментальных данных затруднена по причине возможных взаимодействий с участием и других частиц. Из рис. 1 видно, что взаимодействие ионов $ХК^+$ с HAn^- следует исследовать при pH 4.5–5.5, а $ПНЦ^+$ с An^{2-} – при pH, близких к 10.

Ассоциация Ct^+ с анионами ФК, строение и энергетика ассоциатов. Характерным признаком ассоциации ФК является существенное снижение интенсивности поглощения, отчетливо наблюдаемое по мере добавления возрастающих количеств одного иона к неизменному содержанию другого. Для $ПНЦ^+$, обладающего более развитой колебательной структурой (см. значения λ_{max} в табл. 2), эти изменения более отчетливы (рис. 2). Но они также свойственны $ХК^+$. Сложный характер спектральных изменений связан с возможностью образования ассоциатов разной стехиометрии (на что указывают изменение формы α- и β-полос поглощения ПНЦ (кривые *7–10*)), а также малорастворимых агрегатов нестехиометрического состава (пологость кривых *11*, *12*). Интенсивность поглощения смеси противоионов оказывается систематически меньше, чем суммарное светопоглощение индивидуальных ионов красителей.

Методами определения состава установлено, что при определенных условиях (начальные концентрации противоионов, их молярное соотношение, температура) анионы ФК могут образовывать с Ct^+ стехиометрические соединения состава $Ct^+ \cdot HAn^-$ и $(Ct^+)_2 \cdot An^{2-}$. Мерой устойчивости этих соединений является величина равновесной константы ассоциации K_{as}^T (термодинамическое значение, $I \longrightarrow 0$), определяемая из закона действующих масс для равновесий:

$$Ct^+ + HAn^- \rightleftharpoons Ct^+ \cdot HAn^- \text{ и}$$

$$2Ct^+ + An^{2-} \rightleftharpoons (Ct^+)_2 \cdot An^{2-}.$$

Рассчитанные из спектральных данных значения K_{as}^T для ассоциатов ФК с ПНЦ и ХК (по аналогии с [13, 14]) свидетельствуют об их статистическом различии. Из сравнения величин $\lg K_{as}^T$ следует, что более устойчивыми являются ассоциаты ПНЦ. У них $\lg K_{as}^T$ для $ПНЦ^+ \cdot ФК^-$ равен 5.83 ± 0.10, а для $(ПНЦ^+)_2 \cdot ФК^{2-}$ – 11.81 ± 0.10, в то время как та же величина для $ХК^+ \cdot ФК^-$ и $(ХК^+)_2 \cdot ФК^{2-}$ составляет 5.13 ± 0.09 и 8.64 ± 0.09 соответственно.

Одной из причин различия устойчивости ассоциатов является увеличение доли гидрофобных взаимодействий в пинацианольных ассоциатах. Гидрофобный вклад хинолилового фрагмента в молекуле ПНЦ весомее, чем N,N-диметиланилинового фрагмента в молекуле ХК. Кроме того, усилению ассоциации способствуют дисперсионные взаимодействия, проявляющиеся в значительной степени для развитых π-электронных систем [27–29]. В

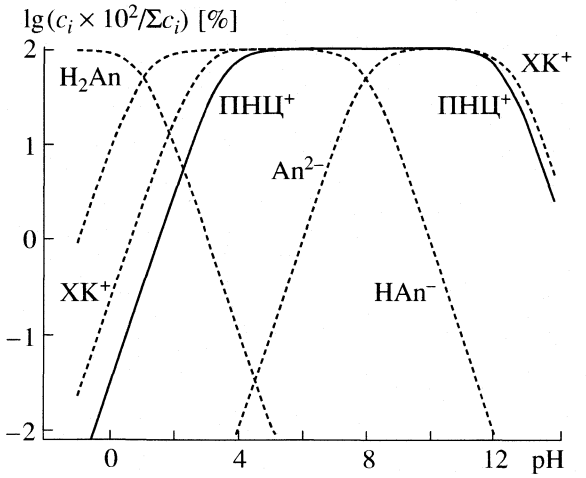


Рис. 1. Области существования протолитических форм ФК (молекула H_2An, однозарядный анион HAn^-, двухзарядный анион An^{2-}) и однозарядных катионов пинацианола ($ПНЦ^+$) и хинальдинового красного ($ХК^+$) в водном растворе ($I \longrightarrow 0$).

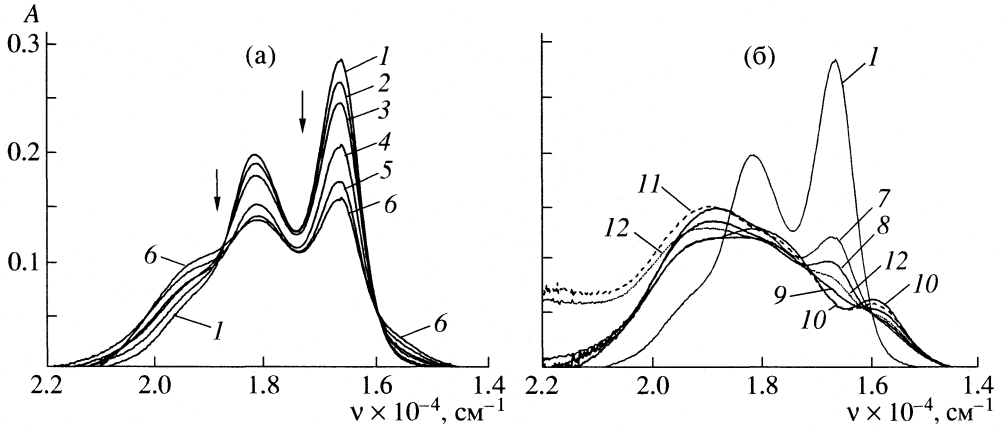


Рис. 2. Спектры поглощения в системе $ПНЦ^+ + ФК^-$. Растворы сравнения – вода (*1*), раствор ФК в соответствующей (см. ниже) концентрации (моль/л). ПНЦ: *1–12* – 2.1×10^{-6}; ФК: *1* – 0, *2* – 1.01×10^{-5}, *3* – 2.01×10^{-5}, *4* – 3.01×10^{-5}, *5* – 4.02×10^{-5}, *6* – 5.03×10^{-5}, *7* – 6.54×10^{-5}, *8* – 7.54×10^{-5}, *9* – 8.55×10^{-5}, *10* – 1.01×10^{-4}, *11* – 1.26×10^{-4}, *12* – $1.51 \times \times 10^{-5}$ … 2.01×10^{-5}. Толщина поглощающего слоя 1.00 см, pH 4.7.

силу особенностей строения, они в большей мере присущи $ПНЦ^+$, чем $ХК^+$, что объясняет разные значения $\lg K_{as}^{T}$ для ФК.

На рис. 3 изображено строение ассоциата $(ХК^+)_2 \cdot ФК^-$, установленное полуэмпирическим методом AM1 (условия расчета здесь и далее – по процедуре MOPAC 2000 [30–32]: пространственная оптимизация методом AM1, градиент сходимости двух последовательных итераций ≤1 кДж/моль; расстояние вдоль оси *1* между отмеченными атомами: верхний и средний – 4.6 Å, средний и нижний – 4.4 Å; угол между выделенными атомами (вершина – центральный атом ФК) 111 град; протяженности ХК вдоль оси *3* ~13 Å).

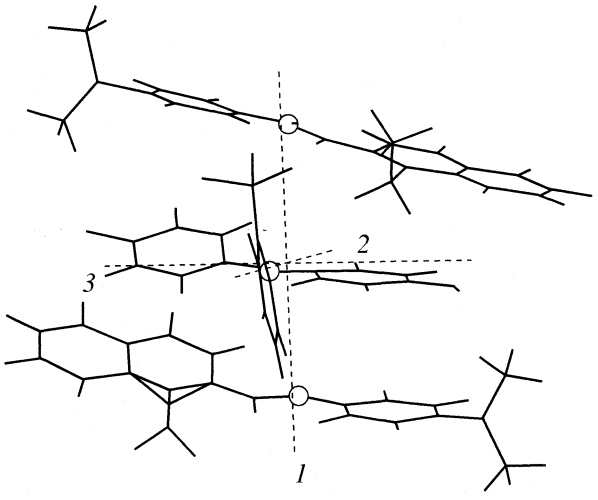


Рис. 3. Взаимное расположение противоионов в ассоциате $(ХК^+)_2 \cdot ФК^{2-}$ (анион ФК посредине, молекулы растворителя не изображены).

Катионы $ПНЦ^+$ и $ХК^+$ имеют планарное строение хромофорных фрагментов (по причине sp^3-гибридизации только этильные группы $ПНЦ^+$ и $ХК^+$, а также диметиламиногруппа $ХК^+$ располагаются не в плоскости хромофора). В отличие от цианинов, в анионах ФК бензольные кольца располагаются пропеллерообразно и симметрично относительно центрального углеродного атома. Поэтому анионы ФК можно представить сферическими (радиус сферы с центром на выделенном углеродном атоме составляет 5.2–5.6 Å, торсионные углы между бензольными фрагментами ≈52 град). Однако, несмотря на принципиально разную геометрию катиона и аниона, между противоионами возникает ощутимое взаимодействие. Об этом свидетельствуют не только значения K_{as}^{T}. Признаками этого взаимодействия являются некоторое искажение планарности цианиновых хромофоров (рис. 3) и полученные нами энергетические данные (табл. 3).

Расчет энергий взаимодействующих частиц и образующихся ассоциатов (среда – вакуум, геометрическая оптимизация структур аналогична случаю рис. 3) свидетельствует о неаддитивности энергий частиц в системе. В качестве примера на рис. 4 представлены энергетические характеристики взаимодействия $ФК^{2-}$ с $ПНЦ^+$. Исходные состояния $ПНЦ^+$ и $ФК^{2-}$ характеризуются значениями полной энергии 140.8 кДж/моль и 271.7 кДж/моль соответственно, а алгебраическая сумма двух катионов и одного аниона, равная 553.3 кДж/моль (энергетический уровень *1*, рис. 4), превышает энергию ассоциата 404.2 кДж/моль (уровень *2*, рис. 4).

Таким образом, выигрыш энергии (ΔE) для ассоциата $(ПНЦ^+)_2 \cdot ФК^{2-}$ достигает ≈150 кДж/моль. Заметим, что для взаимодействия $ХК^+$ с $ФК^{2-}$ величина ΔE составляет ≈123 кДж/моль, т.е. заметно

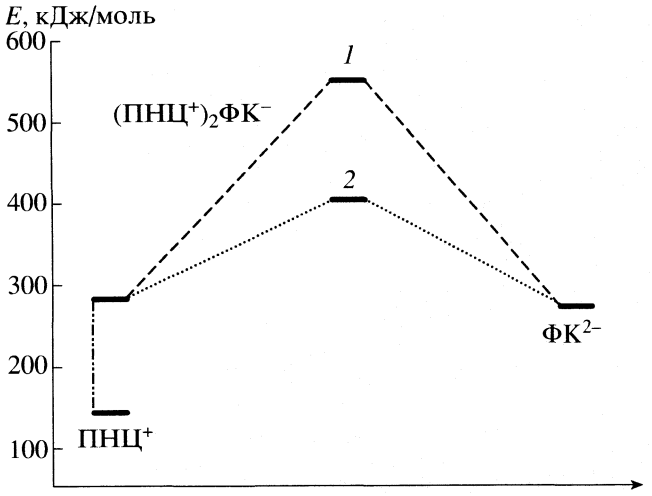


Рис. 4. Энергетические уровни ионов $ПНЦ^+$, $ФК^{2-}$ и ассоциата $(ПНЦ^+)_2 \cdot ФК^{2-}$; *1* – суммарное значение энергий $ПНЦ^+$ и $ФК^{2-}$; *2* – энергия ассоциата.

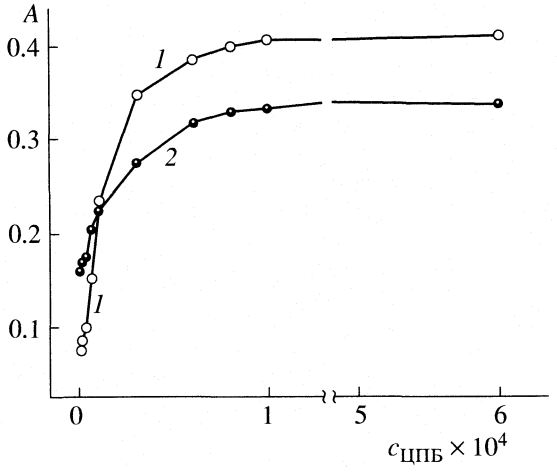


Рис. 5. Зависимости оптической плотности раствора от концентрации ЦПБ (моль/л): раствор сравнения – вода, толщина поглощающего слоя 1.00 см; pH 4.6; содержание, моль/л: ПНЦ – 4.9×10^{-6}, ФК – 7.1×10^{-5}; *1* – 600; *2* – 550 нм.

меньше, чем для пинацианольного ассоциата. Подобная ситуация наблюдается и для ассоциатов аниона $ФК^-$. Величина ΔE = 72.6 кДж/моль (ассоциат $ПНЦ^+ \cdot ФК^-$) и 62.7 кДж/моль (ассоциат $ХК^+ \cdot ФК^-$). Для ассоциатов $ПНЦ^+$ величина ΔE оказывается систематически выше, чем для $ХК^+$. Такое обстоятельство может быть объяснено более сильным взаимодействием с анионами ФК катиона $ПНЦ^+$ по сравнению с катионом $ХК^+$ за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий (полуэмпирические расчеты не в состоянии учесть гидрофобных взаимодействий). Становится ясным, что подобное различие проявляется и в равновесных условиях, о чем свидетельствует согласие между рассчитанными энергетическими характеристиками и экспериментально определенными значениями констант ассоциации.

Взаимодействие цианиновых ассоциатов ФК с ионогенными ПАВ. Добавки ЦПБ или ДДСН к $Ct^+ \cdot HAn^-$ и $(Ct^+)_2 \cdot An^{2-}$ вызывают разрушение ассоциатов. На это указывают изменения светопоглощения, заключающиеся в восстановлении форм полос каждого из взаимодействовавших красителей. Например, если в раствор с концентрациями $ПНЦ^+ - 2.1 \times 10^{-6}$ и $ФК^- - 5.03 \times 10^{-5}$ моль/л соответственно (эта смесь характеризуется спектром *6* на рис. 2а) добавить 1.26×10^{-4} моль/л ЦПБ, то поглощение раствора станет сходным с кривой *1*. Анализ экспериментальных данных приводит также к выводу, что в области низких концентраций ПАВ ассоциат взаимодействует с анионом додецилсульфата ($ДДС^-$) или катионом цетилпиридиния ($ЦП^+$) по схемам:

$$Ct^+ \cdot ФК^- + ДДС^- \rightleftharpoons Ct^+ \cdot ДДС^- + ФК^-,$$

$$Ct^+ \cdot ФК^- + ЦП^+ \rightleftharpoons Ct^+ + ЦП^+ \cdot ФК^-.$$

Таким образом, соответствующий ион ПАВ оказывает конкурирующее действие на ионы красителей, образующих ассоциат.

Поведение цианиновых ассоциатов ФК в отношении ПАВ аналогично рассмотренному более детально [16, 29] ассоциату катиона тетрабутиламмония с оксиксантеновым красителем тетрабромфенилфлуороном. Однако в данном случае обращает на себя внимание неочевидный характер разрушения ассоциатов ФК, который обнаружен нами для системы $ПНЦ^+ + ФК^-$. Оказалось, что в определенных условиях величина A при фиксированной длине волны линейно возрастает при увеличении содержания ЦПБ в растворе (см. рис. 5, концентрации ЦПБ от 2×10^{-6} до 2×10^{-5} моль/л). Эти изменения более рельефны для длинноволновой полосы ПНЦ (кривая *1*), поскольку она имеет наиболее высокую интенсивность поглощения. При 600 нм зависимость A от содержания ЦПБ ($c_{ЦПБ}$, моль/л) описывается уравнением: $A_{600} = (0.32 \pm 0.010) + (2.31 \pm 0.09) \times 10^4 c_{ЦПБ}$, (интервал

Таблица 3. Энергетические характеристики взаимодействующих ионов и ассоциатов

Катион, Ct^+	Анионы ФК	
	HAn^- (274.2)	An^{2-} (271.7)
$ПНЦ^+$ (140.8)	415.0/342.4	553.3/404.2
$ХК^+$ (65.2)	339.4/276.7	402.1/279.6

Примечание. Данные для ассоциатов приведены применительно к стехиометрическим составам $Ct^+ \cdot HAn^-$ и $(Ct^+)_2 \cdot An^{2-}$; числитель – алгебраическая сумма полных энергий ионов, знаменатель – полная энергия ассоциата; значение в скобках – энергия (кДж/моль).

концентраций ЦПБ от 3×10^{-6} до 2×10^{-5} моль/л). Подобные зависимости могут послужить основой перспективных разработок количественных и тестовых определений катионных ПАВ в растворе. Так, опираясь на приведенные выше данные, еще предстоит выяснить, при каких условиях (концентрации ФК, ПНЦ, кислотность и т.п.) аналитический эффект определений достигается в наибольшей мере. Однако уже ясно, что выгодной особенностью подобных разработок может оказаться сочетание весьма высокой чувствительности (на уровне $1 \times \times 10^{-6}$ моль/л) цветной реакции и ее контрастности, которая обеспечивается наличием в растворе двух красителей, обладающих разнесенными полосами поглощения (см. значения λ_{max} для $ФК^-$ и $ПНЦ^+$ в табл. 2). Последнее обстоятельство имеет принципиальное значение применительно к разработке тестовых методик определения ПАВ, основанных на визуальной индикации аналитического сигнала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ищенко А.А., Шаповалов С.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2004. Т. 71. № 5. С. 557.
2. *Ларин В.И., Шаповалов С.А.* // Укр. хим. журн. 2004. Т. 70. № 5. С. 3.
3. *Hoeben F.J.M., Jonkheijm P., Meijer E.W., Schenning A.P.H.* // J. Chem. Rev. 2005. V. 105. № 4. P. 1491.
4. *Liu S., Zhang Z., Liu Q. et al.* // J. Pharm. Biomed. Analysis. 2002. V. 30. № 3. P. 685.
5. *Zaggout F.R.* // Materials Lett. 2006. V. 60. № 8. P. 1026.
6. *Liu Zh., Liu J., Chen T.* // Sens. Actuators B: Chemical. 2005. V. 107. № 1. P. 311.
7. *Pajander J., Veen B., Korhonen O. et al.* // Europ. J. Pharm. and Biopharm. 2006. V. 64. № 2. P. 167.
8. *Seki A., Katakura H., Kai T. et al.* // Analyt. Chim. Acta. 2007. V. 582. № 1. P. 154.
9. *Xia X., Stanton S., Jill U., Zhanfeng C.* // Med. Engineer. Phys. 2006. V. 28. № 5. P. 468.
10. *Dawes C.* // Archiv. Oral Biol. 2006. V. 51. № 2. P. 111.
11. *Balaguer A., Salvador A., Chisvert A. et al.* // Analyt. Bioanalyt. Chem. 2006. V. 385. № 7. P. 1225.
12. *Shrivastava R., Christian V., Vyas B.R.M.* // Enzyme and Microbial Technol. 2005. V. 36. № 3. P. 333.
13. *Шаповалов С.А., Свищёва Я.А.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 3. С. 463.
14. *Mishra A., Behera R.K., Behera P.K. et al.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 6. P. 1973.
15. *Шаповалов С.А.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 565.
16. *Шаповалов С.А.* // Укр. хим. журн. 2004. Т. 70. № 3. С. 25.
17. *Шаповалов С.А., Коваль В.Л, Мчедлов-Петросян Н.О. и др.* // Докл. НАН Украины. 1999. № 2. С. 156.
18. *Шаповалов С.А., Свищёва Я.А., Ларин В.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. № 4. С. 37.
19. *Шаповалов С.А., Свищёва Я.А., Ларин В.И.* // Укр. хим. журн. 2002. Т. 68. № 4. С. 107.
20. *Kolthoff I.M., Chantooni M.K., Browmik S.* // Analyt. Chem. 1967. V. 39. № 3. P. 315.
21. *Kolthoff I.M., Browmik S., Chantooni M.K.* // Proc. Nat. Acad. Sci. (USA). 1966. V. 56. P. 1370.
22. Индикаторы: В 2 т. / Под ред. Э. Бишопа. Т. 1. М.: Мир, 1976. 93 с.
23. *Мчедлов-Петросян Н.О., Васецкая Л.В., Коваль Е.В., Любченко И.Н.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 2. С. 394.
24. *Sheppard S.E.* // Rev. Modern Phys. 1942. V. 14. Apr.-Jul. P. 303.
25. *Gupta D., Read J.B.* // J. Pharm. Sci. 1970. V. 11. P. 1683.
26. *Herz A.H.* // Photogr. Sci. Eng. 1974. V. 18. № 2. P. 207.
27. *Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Попов С.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 5. С. 950.
28. *Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Попов С.В. и др.* // Журн. научн. и прикл. фотографии и кинематографии. 1997. Т. 42. № 3. С. 70.
29. *Shapovalov S.A., Koval V.L., Chernaya T.A. et al.* // J. Brazil. Chem. Soc. 2005. V. 16. № 2. P. 232.
30. *Stewart J.J.P.* // J. Computat. Chem. 1989. V. 10. № 2. P. 209.
31. *Stewart J.J.P.* // Ibid. 1989. V. 10. № 2. P. 221.
32. *Stewart J.J.P.* MOPAC 2000. User's Manual. N.-Y.: Fujitsu Limited, 2000. 433 p.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1111–1115

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.135

ОСОБЕННОСТИ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ НАТРИЯ, КАЛИЯ И БРОМА В ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ СМЕСЯХ

© 2008 г. Т. И. Чанкина, В. И. Парфенюк

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vip@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 14.03.2007 г.

По результатам измерений компенсирующих напряжений вольта-цепей методом Кенрика при 298.15 K определены реальные и химические термодинамические характеристики пересольватации ионов калия, натрия и брома в водно-метанольных смесях, а также поверхностный потенциал на границе газовая фаза/метанол $\Delta\chi^{MeOH}$. Выявлены особенности сольватации исследуемых ионов в смешанном растворителе вода–метанол.

Актуальность проблемы определения термодинамических характеристик сольватации индивидуальных ионов в растворителях различной природы обусловлена необходимостью решения разнообразных теоретических и практических задач. Данная работа посвящена изучению поведения отдельных ионов в смесях вода–метанол. В работе [1] калориметрическим методом определены стандартные энтальпии растворения неорганических 1–1-электролитов в смесях воды с метанолом, а также энтальпии переноса ионов металлов из воды в смеси вода–метанол во всем интервале составов. Работа [2] посвящена исследованию термодинамики сольватации протонов с учетом потенциала жидкостного соединения.

Авторами [3, 4] методом, основанным на измерении температурных коэффициентов напряжения термогальванических элементов и интерпретации полученных результатов с использованием основных положений термодинамики необратимых процессов, определены стандартные энтропийные характеристики переноса ионов водорода, лития, калия и цезия из воды в водно-метанольные смеси. Поскольку сведения по термодинамическим характеристикам переноса (пересольватации) приведены лишь для электронейтральных комбинаций ионов (стехиометрических смесей) [5], представляется целесообразным получить их и для индивидуальных ионов. В настоящей работе методом вольтовых разностей потенциалов определены реальные и химические термодинамические характеристики пересольватации ионов калия, натрия и брома в водно-метанольных смесях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом вертикальной струи (одна из разновидностей метода вольтовых разностей потенциалов) при 298.15 K измеряли значения компенсирующих напряжений (ΔV) вольта-цепей в растворах бромидов калия и натрия:

$$\text{ИСЭ } (M^+, Br^-)|MBr\ (m), S(x)|\text{газовая фаза} \times$$

$$\times |0.05m\ MBr\ (H_2O)|\text{ИСЭ } (M^+, Br^-).$$

Здесь M = K^+, Na^+; m – моляльная концентрация раствора MBr в интервале 0.005–0.1 моль/кг; S – смешанный растворитель вода–метанол; x – мольная доля метанола в смеси ($0 < x < 0.9$). В качестве электродов, обратимых к исследуемым ионам (ИСЭ), использовали твердомембранный бромидный электрод ХС–Br–001 научно-внедренческой фирмы "Аналитические системы", пленочный калиевый электрод фирмы "Crytur", стеклянный электрод с натриевой функцией ЭСЛ-91-07.

Для проведения эксперимента в качестве исходных электролитов использовали KBr и NaBr квалификации "х.ч.", которые размельчали в агатовой ступке и подвергали дополнительной осушке в вакуумном шкафу при 393 K. Метанол квалификации "х.ч." содержал примеси ацетона, которые удаляли в виде иодоформа после обработки NaOI. Остатки воды удаляли посредством отгонки из кипящей реакционной смеси с метилатом магния [6]. Остаточное содержание воды в очищенном спирте, определенное по методике Фишера [7], составило 0.02 мас. %. Для приготовления водно-метанольных растворов использовали бидистиллят с удельной электропроводностью 1.4×10^{-6} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$. Растворы готовили гравиметрическим способом с погрешностью ±0.01 мол. доли (по составу водно-метанольного растворителя – x) в условиях, исключающих влияние атмосферной влаги. Надежность и работоспособность электродов проверяли путем измерения ЭДС цепей без переноса в воде и смешанных растворителях при различных концентрациях MBr [8].

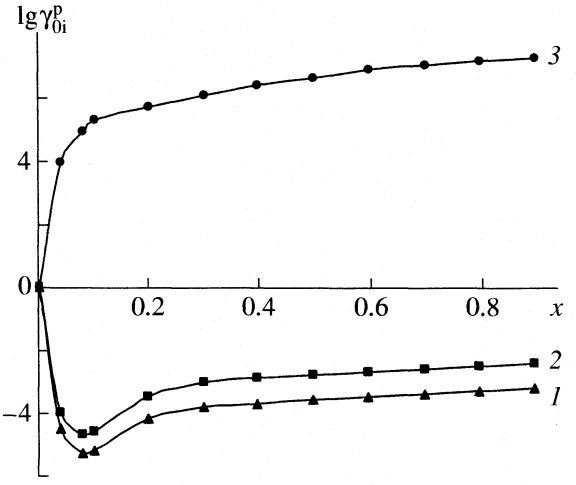


Рис. 1. Зависимости реальных первичных эффектов среды $\lg\gamma^{p}_{0i}$ ионов натрия (*1*), калия (*2*) и брома (*3*) от состава смешанного растворителя вода–метанол при 298.15 K.

Принципиальная схема экспериментальной установки, с помощью которой измеряли компенсирующие напряжения вольта-цепей (ΔV), а также подробная методика проведения эксперимента приведены в работе [9]. Измерение величин ΔV проводили в металлической камере с воздушным термостатированием. В качестве измерительного прибора использовали вольтметр-электрометр ИТН-7, выполненный на базе динамического конденсатора, что гарантировало высокое (~10^{17} Ом) входное сопротивление измерительного прибора. Все части измерительной ячейки, электроды, камера и измерительный прибор были тщательно заземлены.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реальные первичные эффекты среды ионов K^+, Na^+ и Br^-. Подробная методика расчета реальных первичных эффектов среды ионов K^+, Na^+ и Br^- в смесях вода–метанол приведена в [9]. Погрешности экспериментальных и расчетных величин оценены с помощью полинома второй степени методом наименьших квадратов с использованием критерия Стьюдента [10].

Следует отметить, что изменение реальных первичных эффектов среды ионов при изменении состава смешанного растворителя (рис. 1) зависит от двух факторов: поверхностного и объемного. При малом содержании неводного компонента изменение $\lg\gamma^{p}_{0i}$ происходит в основном за счет поверхностного фактора. В растворителях, содержащих небольшое количество воды, изменение $\lg\gamma^{p}_{0i}$ обусловлено объемным фактором. Из рис. 1 следует, что величины $\lg\gamma^{p}_{0M^+}$ отрицательны для всех x, тогда как для противоиона значения $\lg\gamma^{p}_{0Br^-}$ положительны. Различие в знаках величины $\lg\gamma^{p}_{0i}$ для катионов и анионов объясняется тем, что при добавлении к воде метанола происходит изменение структуры поверхностного слоя на границе раствор/газовая фаза. Поверхность раствора на границе жидкость/газ для водно-спиртовой смеси, начиная с $x = 0.10$, полностью состоит из молекул спирта [11], тем самым сообщая газовой фазе более отрицательный потенциал по сравнению с водой ($\Delta\chi^{H_2O} = +0.1$В [12]). Благодаря этому образовавшийся двойной слой препятствует гипотетическому выходу ионов брома из раствора в газовую фазу через границу раздела фаз и, наоборот, способствует выходу ионов калия.

Химические первичные эффекты среды ионов K^+, Na^+ и Br^-. Расчет химических первичных эффектов среды исследуемых индивидуальных ионов $\lg\gamma^{хим}_{0i}$ производили по соотношению

$$\lg\gamma^{хим}_{0i} = \lg\gamma^{p}_{0i} \pm \Delta\chi^{MeOH}_{H_2O}/\Theta, \qquad (1)$$

где $\Delta\chi^{MeOH}_{H_2O}$ – поверхностный потенциал на границе водно-спиртовой растворитель/газовая фаза; $\Theta = 2.303RT/zF$. Определенная нами величина поверхностного потенциала для водно-спиртовой смеси по методике [13] $\Delta\chi^{MeOH}_{H_2O} = 0.30 \pm 0.01$ В. Ее точное определение – один из ключевых моментов при расчете химических термодинамических характеристик индивидуальных ионов. Новый концептуальный подход к особенностям строения межфазных границ приводится в работе [14], в которой показано, что межфазные поверхностные области претерпевают структурную реорганизацию, прослеживающуюся в таких явлениях, как релаксация, реконструкция, сегрегация, поверхностное натяжение.

Разграничение между реальной и химической энергией сольватации проведено по Ланге и Мищенко [15]. Химические и реальные первичные эффекты среды ионов существенно различаются по своему физическому смыслу. Первые соответствуют работе 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 исследуемых ионов.

Значения химических первичных эффектов среды как для катионов, так и для анионов $\lg\gamma_{0i}^{хим} \pm 0.23$ положительны и увеличиваются с ростом концентрации неводного компонента. Это свидетельствует о том, что процесс пересольватации исследуемых ионов при переносе их из воды в водно-метанольные растворители происходит со значительными затратами энергии, т.е. энергетически невыгоден. Отчасти это можно связать с уменьшением диэлектрической проницаемости водно-органической смеси по сравнению с водой [16, 17] и изменением доли специфического взаимодействия ионов с молекулами неводного растворителя.

Поверхностный потенциал на границе метанол/газовая фаза. Полученная в ходе эксперимента величина $\Delta\chi_{H_2O}^{MeOH}$ позволила определить поверхностный потенциал чистого метанола $\Delta\chi^{MeOH}$, который оказался равным $\Delta\chi^{MeOH} = -0.18$ В. Это значение находится в удовлетворительном согласии с полученным в [18, 19]. Отрицательный знак поверхностного потенциала метанола показывает, что диполи данного растворителя, равно как и молекулы других органических растворителей [20–22], в отличие от молекул воды [12], ориентированы отрицательными полюсами в сторону газовой фазы и заряжают ее положительно относительно жидкой фазы.

Стандартные реальные и химические энергии Гиббса переноса ионов K^+, Na^+ и Br^- из воды в смеси вода–MeOH. Значения стандартных реальных $\Delta_{tr}G_{0i}^{p}$ и химических $\Delta_{tr}G_{0i}^{хим}$ энергий Гиббса переноса исследуемых ионов из воды в смешанный растворитель рассчитаны по уравнению

$$\Delta_{tr}G_{0i}^{p(хим)} = 2.303RT\lg\gamma_{0i}^{p(хим)} \qquad (2)$$

и представлены в табл. 1 (погрешность 0.3 кДж/моль). Более объективную картину состояния индивидуальных ионов в растворе дают величины $\Delta_{tr}G_{0i}^{хим}$, поскольку характеризуют особенности взаимодействия ионов с молекулами растворителя непосредственно в объеме раствора. Все эти значения положительны и растут с увеличением содержания MeOH в исследуемой смеси, что подтверждает факт ослабления сольватации ионов в смешанном растворителе по сравнению с водой.

Следует отметить, что при увеличении содержания метанола до $x = 0.9$ величины $\Delta_{tr}G_{0Br^-}^{хим}$ для ионов брома возрастают на 13.3 кДж/моль. Однако для ионов калия и натрия возрастание величины $\Delta_{tr}G_{0M^+}^{хим}$ значительно меньше (на 3.5 и 3.1 кДж/моль соответственно). Это позволяет сделать вывод о том, что в растворах KBr и NaBr в водно-метанольном растворителе процесс пересольватации носит гетероселективный характер. Катионы преимущественно гидратированы, а анионы сольватированы молекулами метилового спирта, что свидетельствует о выгодности замены молекул воды в сольватной оболочке аниона на молекулы метилового спирта. Вероятно, здесь играет большую роль специфичность сольватации ионов Br^-, которая выражается в способности этих ионов образовывать водородные связи с OH-группами кластеров метанола, которые конкурируют по силе с H-связями вода–метанол.

Таблица 1. Ионные составляющие реальных ($\Delta_{tr}G_{0i}^{p}$, кДж/моль) и химических ($\Delta_{tr}G_{0i}^{хим}$, кДж/моль) энергий Гиббса переноса ионов калия, натрия и брома из воды в смешанный растворитель вода–метанол при 298.15 K (x – мол. доли MeOH)

x	$\Delta_{tr}G_{0i}^{p}$			$\Delta_{tr}G_{0i}^{хим}$		
	K^+	Na^+	Br^-	K^+	Na^+	Br^-
0	0	0	0	0	0	0
0.04	–28.4	–28.4	28.9	0.1	0.1	0.4
0.08	–28.2	–28.3	30.2	0.3	0.2	1.7
0.10	–28.1	–28.2	30.4	0.4	0.3	1.9
0.20	–27.9	–28.0	33.0	0.6	0.5	4.4
0.30	–27.7	–27.9	34.9	0.8	0.6	6.4
0.40	–27.3	–27.5	36.9	1.2	1.0	8.4
0.50	–26.9	–27.1	40.5	1.6	1.5	12.0
0.60	–26.1	–26.3	40.9	2.4	2.2	12.4
0.70	–25.7	–25.8	41.0	2.8	2.7	12.5
0.80	–25.3	–25.5	41.3	3.2	3.0	12.8
0.90	–25.0	–25.4	41.8	3.5	3.1	13.3

С целью подтверждения наличия специфического взаимодействия между анионами и гидроксогрупами растворителя проведены измерения химического сдвига (δ) протона методом парамагнитного резонанса. Сигналы ПМР ^1H регистрировали при 298.15 K на спектрофотометре "Bruker AC 200" (200 МГц). Применение температурной приставки Bruker BVT-3000 обеспечивало точность поддержания температуры ±0.10 K. В качестве внешнего стандарта использовали циклогексан. Погрешность в определении δ составляла ±0.001 ppm (миллионных долей).

В качестве примера на рис. 2 представлены экспериментальные спектры ПМР ^1H неводного растворителя при $x = 0.9$ без присутствия электролита, а также в присутствии бромида калия с концентрацией 0.1 *m*. При добавлении KBr наблюдается сдвиг сигналов –OH-протонов метанола от 3.605

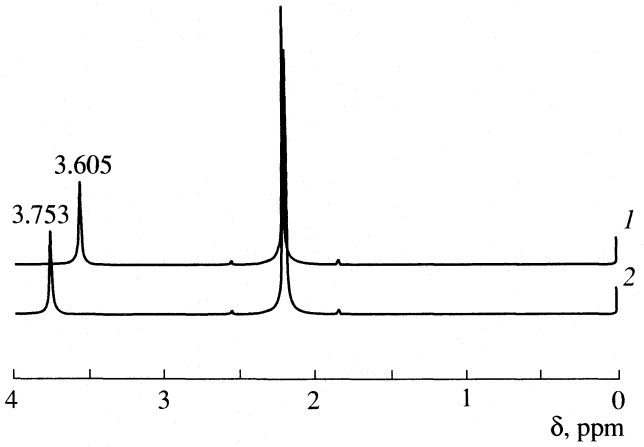


Рис. 2. Спектры ПМР ^{1}H водно-метанольного растворителя (x = 0.9) без электролита (*1*) и в присутствии 0.1 m KBr (*2*).

до 3.753 ppm. Величину изменения химического сдвига ($\Delta\delta$) рассчитывали как разность между δ^1H в водно-метанольном растворителе и в растворе KBr. На рис. 3 показана зависимость $\Delta\delta$ –OH-протона метанола в системе KBr–метанол–вода от концентрации электролита (0.0–0.1 m) также при x = 0.9. Наблюдаемые изменения δ при добавлении к водно-метанольному раствору бромида калия свидетельствуют о наличии водородной связи иона Br^- с OH-группой метанола: CH_3–OH···Br^- [23]. Таким образом, вполне правомерен вывод о специфичности сольватации анионов, которая выражается в их способности образовывать водородные связи с гидроксогруппами ассоциатов метанола (E_H = 26.8 кДж/моль) [24], которые конкурируют по силе с H-связями вода–метанол (E_H = = 23.5 кДж/моль) [25].

Таблица 2. Суммарные энергии Гиббса переноса ($\Delta_{tr}G^\circ_{MBr}$, кДж/моль) стехиометрической смеси ионов для систем MCl–вода–метанол при 295.15 K

x	M = K	M = Na
0.04	0.5 (0.7)	0.5 (0.7)
0.08	2.0 (2.3)	1.9 (2.0)
0.10	2.3 (2.5)	2.2 (3.0)
0.20	5.0 (5.2)	4.9 (5.0)
0.30	7.2 (7.5)	7.0 (6.7)
0.40	9.6 (10.5)	9.4 (9.3)
0.50	13.6 (13.2)	13.5 (12.0)
0.60	14.8 (15.1)	14.4 (13.0)
0.70	15.3 (15.5)	15.2 (14.0)
0.80	16.0 (16.7)	15.8 (17.0)
0.90	16.8 (17.5)	16.3 (18.0)

Примечание. В скобках – данные [5].

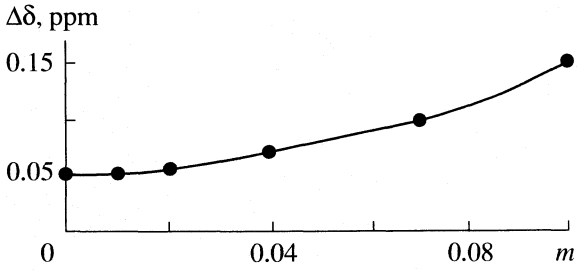


Рис. 3. Зависимость изменения химического сдвига –OH-протона метанола (x = 0.9) от концентрации бромида калия.

Объективной оценкой корректности полученных нами данных является сравнение суммарных термодинамических характеристик переноса стехиометрических смесей бромидов калия и натрия ($\Delta_{tr}G^\circ_{MBr}$) из воды в смешанный растворитель вода–метанол с данными [5] (табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Манин Н.Г., Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 237.
2. *Рыбкин Ю.Ф., Середенко Т.И.* // Электрохимия. 1971. Т. 14. С. 1192.
3. *Кобенин В.А., Усачева И.В., Соколов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 393.
4. *Кобенин В.А., Соколов В.Н., Усачева И.В.* // Электрохимия. 2000. Т. 36. С. 1070.
5. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Справочник / Ред. Г.М. Полторацкий. Л.: Химия, 1984. 302 с.
6. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
7. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. М.: Химия, 1972. 480 с.
8. *Кальман К.* Работа с ионселективными электродами. М.: Мир. 1978. 283 с.
9. *Парфенюк В.И.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 1051.
10. *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высш. школа, 1978. 319 с.
11. *Рыбкин Ю.Ф., Середенко Т.И.* // Электрохимия. 1972. Т. 8. С. 41.
12. *Парфенюк В.И.* // Коллоидн. журн. 2002. Т. 64. С. 651.
13. *Парфенюк В.И., Чанкина Т.И.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 547.
14. *Трасатти С.* // Там же. 2005. Т. 79. С. 1411.

15. *Lange E., Mishchenko K.P.* // Z. Phys. Chem. 1930. B. 149. S. 1.
16. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
17. *Лященко А.К., Харькин В.С., Лилеев А.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 619.
18. *Case B., Hush N.S., Parsons R., Peover M.E.* // J. Electroanal. Chem. 1965. V. 10. P. 360.
19. *Trasatti S.* // Ibid. 1982. V. 138. P. 449.
20. *Krishtalik L.I., Alpatova N.M.* // Ibid. 1992. V. 329. P. 1.
21. *Zagorska I., Koczorowski Z.* // Roczn. Chem. Ann. Soc. Chim. Pol. 1970. V. 41. P. 1550.
22. *Koczorowski Z., Zagorska I., Kalinska A.* // Electrochim. Acta. 1989. V. 34. P.1857.
23. Экспериментальные методы химии растворов / Ред. Г.А. Крестов. М.: Наука, 1995. 380 с.
24. Ионная сольватация / Ред. Г.А. Крестов. М.: Наука, 1987. 320 с.
25. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Ред. А.М. Кутепов. М.: Наука, 2003. 404 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1116–1119

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.67:541.142

ЧАШЕОБРАЗНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ФУЛЛЕРЕНОВ КАК η^6–π-ЛИГАНДЫ В КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ СУМАНЕНА $C_{21}H_{12}$

© 2008 г. Е. Г. Гальперн, И. В. Станкевич

Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

E-mail: stan@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 28.02.2007 г.

Методом функционала плотности в приближении PBE проведено моделирование структуры и электронного строения молекулы суманена $C_{21}H_{12}$ и пяти его производных $C_{21}H_{12}R_6$ (R = H, F, Cl, Br, CN, группы R в молекулах $C_{21}H_{12}R_6$ присоединены к атомам углерода суманена, находящихся в α-положениях по отношению к центральному шестичленному циклу). Обсуждена возможность существования η^6–π-комплексов молекул $C_{21}H_{12}R_6$ с частицами $Cr(C_6H_6)$, $Cr(CO)_3$, $Mo(C_6H_6)$ и $Mo(CO)_3$. Оценена относительная стабильность этих комплексов. Показано, что присоединение частиц $M(C_6H_6)$ и $M(CO)_3$ к молекуле суманена $C_{21}H_{12}$ с образованием связей η^6–π-типа энергетически менее выгодно, чем присоединение этих же частиц к производным суманена $C_{21}H_{12}R_6$. Определены комплексы производных суманена с частицами $Cr(C_6H_6)$, $Cr(CO)_3$, $Mo(C_6H_6)$ и $Mo(CO)_3$, наиболее предпочтительные для синтеза. Предположено, что такие комплексы производных фуллерена C_{60}, как η^6-$(C_6H_6)M$–C_{60} и η^6-$(CO)_3M$–C_{60}, (M = Cr, Mo), должны быть значительно менее стабильными, чем комплексы η^6-$(C_6H_6)M$–$C_{60}R_6$ и η^6-$(CO)_3M$–$C_{60}R_6$, M = Cr, Mo, (R = H, Hal, CN) с группами R, окаймляющими один из шестичленных циклов фуллерена C_{60}, с атомами которого координируются атомы металлов.

Теоретические исследования структуры и электронного строения комплексов фуллеренов с атомами переходных металлов современными методами квантовой химии связаны с большими затратами вычислительных ресурсов. Поэтому использование для исследования природы химических связей в производных фуллеренов в качестве модельных соединений комплексов их чашеобразных углеводородных предшественников представляется весьма привлекательным.

Существует ряд неплоских ароматических углеводородных молекул, углеродные остовы которых можно рассматривать как чашеобразные фрагменты фуллеренов [1]. Простейшими примерами таких систем являются молекулы кораннулена $C_{20}H_{10}$ и суманена $C_{21}H_{12}$ (рис. 1). Молекула кораннулена имеет ось симметрии пятого порядка. Ее углеродный скелет состоит из пятичленного цикла, окруженного пятью гексагонами. Молекула суманена имеет ось симметрии третьего порядка. Ее центральный шестичленный цикл является ароматическим. Он окружен тремя шестичленными и тремя пятичленными циклами. Известны также чашеобразные углеводородные молекулы, которые содержат по 30 ($C_{30}H_{10}$) и 36 ($C_{36}H_{10}$) атомов углерода [2].

Показано [3–6], что сопряженные углеводородные молекулы чашеобразной формы (такие как $C_{20}H_{10}$, $C_{30}H_{10}$, $C_{21}H_9$ и др.) являются удобными модельными соединениями для исследования влияния сопряжения и особенностей локальной структуры углеродных каркасов фуллеренов на стабильность и геометрические характеристики их комплексов с атомами переходных металлов с различным типом химического связывания. В работе [3] молекула суманена использована в качестве модельного соединения для оценки теплоты реакции замещения бензольного лиганда в ареновых комплексах переходных металлов (в дибензолхроме и др.) на фуллерен C_{60}.

В [4] проведен сравнительный анализ степени делокализации π-электронов в молекулярных системах $C_5H_5^-$, $C_{20}H_{10}$, $C_{30}H_{10}$ и C_{60}. На основании этого анализа сделан вывод о том, что одной из основных причин, затрудняющих образование комплексов C_{60} с атомами переходных металлов со связями η^5- или η^6-типа, является сильная делокализация сопряженной системы C_{60} по сравнению с циклопентадиенил-анионом или молекулой бензола C_6H_6. В [5] исследована возможность существования комплексов фуллерена C_{60} с атомами переходных металлов со связями η^4–π-типа. Показано, что молекула кораннулена и ее производные $C_{20}H_{14}$ и $C_{20}H_{16}$ являются удобными модельными соединениями для решения этого вопроса.

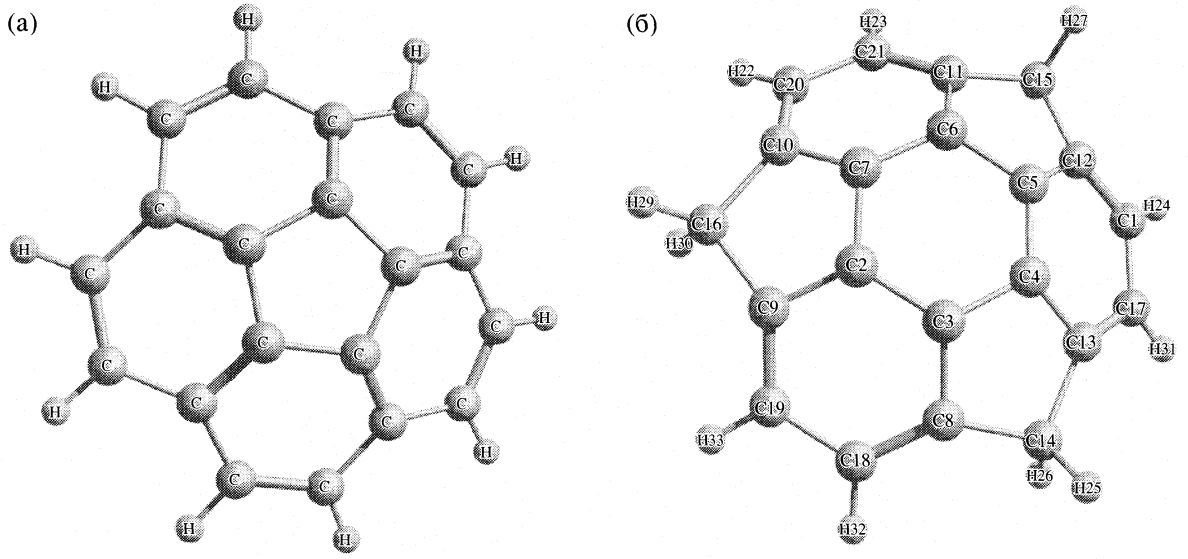


Рис. 1. Молекулы кораннулена (а) и суманена (b).

В работе [6] методом DFT-PBE проведены оценки стабильности комплексов $(n)\eta^5$–π-$C_{21}H_9(MCp)_n$ (n = 1–3, M = Fe, Ru), достаточно представительного чашеобразного предшественника фуллерена C_{60} – радикала $C_{21}H_9$. Показано, что с ростом n происходит более эффективное использование сопряженной системы углеродного каркаса радикала $C_{21}H_9$, что способствует упрочнению η^5–π-связей частиц MCp с углеродным каркасом. Аналогичный эффект наблюдается и в случае комплексов фуллерена C_{60} с несколькими группами FeCp, каждая из которых связана по η^5–π-типу с атомами одного из пятичленных циклов фуллерена C_{60}. Это объясняет стабильность комплекса C_{60} с 12 частицами FeCp. Существование такого комплекса и некоторые его свойства прогнозируются в работе [7]. Отметим также, что в [8] обсуждается возможность использования чашеобразных углеводородных сопряженных молекул (кораннулен, трифенилен и др.) для интерпретации природы электронного спектра поглощения фуллерена C_{60}.

В настоящей работе мы используем производные молекулы суманена $C_{21}H_{12}R_6$ (R = H, Hal, CN), в которых группы R присоединены к атомам углерода, находящимся в α-положениях по отношению к центральному шестичленному циклу суманена, для исследования вопроса о возможности существования комплексов η^6–π-типа этих молекул с частицами $M(CO)_3$, $M(C_6H_6)$ (M = Cr, Mo) и исследования вопроса о влиянии степени протяженности сопряженной системы углеводородных лигандов на стабильность их компексов. Проведены расчеты четырех групп комплексов $Cr(C_6H_6)C_{21}H_{12}R_6$ (I), $Mo(C_6H_6)C_{21}H_{12}R_6$ (II), $Cr(CO)_3C_{21}H_{12}R_6$ (III), $Mo(CO)_3C_{21}H_{18}R_6$ (IV), R = –, H, F, Cl, Br, CN, символ "–" означает, что рассматривается молекула симонена.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Моделирование геометрии молекул $C_{21}H_{12}R_6$ (R = H, Hal, CN) и их комплексов с частицами $Cr(C_6H_6)$, $Cr(CO)_3$, $Mo(C_6H_6)$ и $Mo(CO)_3$ со связями η^6-типа проводили вначале методом молекулярной механики, затем геометрические параметры уточняли методом MNDO/PM3. На последнем этапе методом теории функционала электронной плотности в приближении DFT-PBE [9–11] определяли оптимизированные по энергии структуры комплексов; вычисляли их электронные характеристики и распределение эффективных зарядов. Характер найденных стационарных точек определяли на основе анализа собственных чисел соответствующих гессианов.

Расчеты проводили по версии P-110 программы PRIRODA, разработанной Д.Н. Лайковым [10–12]. С целью оптимального выбора базиса из наборов, входящих в программный комплекс PRIRODA, с учетом поправок на релятивистские эффекты (в рамках соответствующих псевдопотенциалов) для тяжелых атомов были проведены оптимизированные расчеты комплексов $Mo(CO)_3C_{21}H_{12}R_6$, (R = –, H, F, Cl, Br, CN) с использованием четырех базисных наборов: 1) 3z/2z – для атомов первого и второго периодов использовали 2z-базис, а для более тяжелых атомов – 3z-базис; 2) 3z-базис для всех элементов; 3) квазирелятивистский SBK-базис; 4) квазирелятивистский r3$z$$v$-базис. Для всех этих базисных наборов оценивали энергии образования $Mo(CO)_3C_{21}H_{12}R_6$ из частиц $Mo(CO)_3$ и $C_{21}H_{12}R_6$, вычисляемые как тепловые эффекты реакций

Таблица 1. Энергии образования (ΔE, ккал/моль) комплексов $Mo(CO)_3C_{21}H_{12}R_6$, R = H, F, Cl, CN, вычисленные по формуле (1) с использованием различных базисов (3*z*/2*z*, 3*z*, *SBK*, *r*3*zv*)

Базис	–	H	F	Cl	CN
3*z*/2*z*	22.8	47.7	39.3	31.4	37.0
3*z*	26.5	44.5	32.6	31.5	30.5
SBK	30.7	48.9	38.3	37.6	35.4
*r*3*zv*	30.7	49.3	37.6	35.8	34.6

Примечание. Прочерк означает, что заместители R отсутствуют.

Таблица 2. Энергии образования (ΔE, ккал/моль) комплексов $(C_6H_6)Mo(CO)_3$ (I) и $Mo(C_6H_6)_2$ (II) из фрагментов C_6H_6, MoC_6H_6 и $Mo(CO)_3$ в зависимости от базиса и средние значения для связи Mo–C_6H_6 (III)

Базис	I	II	III
3*z*/2*z*	48.1	68.0	58.0
3*z*	47.1	70.5	58.8
SBK	53.1	77.1	65.1
*R*3*zv*	52.3	77.5	64.9

Примечание. Экспериментальное среднее значение энергии связи Mo–арен составляет 50 ккал/моль [13].

Таблица 3. Энергии образования (ΔE, ккал/моль) комплексов $Cr(C_6H_6)C_{21}H_{12}R_6$ (I), $Mo(C_6H_6)C_{21}H_{12}R_6$ (II) и $Cr(CO)_3C_{21}H_{12}R_6$ (III) из фрагментов $Cr(C_6H_6)$, $Mo(C_6H_6)$, $Cr(CO)_3$ и $C_{21}H_{12}R_6$

R	I	II	III
H	70.9	64.6	61.9
F	82.2	65.9	54.3
Cl	77.8	66.5	50.3
Br	79.0	69.0	50.2
CN	86.6	78.4	49.6
–	43.9	33.9	32.9

$$Mo(CO)_3 + C_{21}H_{12}R_6 \longrightarrow Mo(CO)_3C_{21}H_{12}R_6. \quad (1)$$

Полученные результаты представлены в табл. 1. Однако из этой таблицы нельзя сделать однозначного вывода о явном преимуществе того или иного базисного набора для оценок относительной стабильности исследуемых систем: как при фиксированном базисе, так и при фиксированной группе R. Поэтому мы провели дополнительные оценки энергий образования классических комплексов молибдена $(C_6H_6)Mo(CO)_3$ и $Mo(C_6H_6)_2$ из фрагментов C_6H_6, MoC_6H_6 и $Mo(CO)_3$ в зависимости от базиса. Результаты расчетов представлены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что 3*z*/2*z*-базис в данном случае оптимален. Кроме того, ранее нами было показано на примере расчетов достаточно сложных комплексов фуллеренов с атомами переходных металлов (например, такого комплекса, как $(FeCp)_{12}C_{60}$ [7]), что использование 3*z*/2*z*-базиса приводит на качественном уровне строгости к достаточно корректным результатам. Поэтому, при отсутствии строгих теоретических оценок точности расчетов сложных квантовых систем и принимая во внимание планируемые в дальнейшем расчеты комплексов высших фуллеренов с атомами переходных металлов, мы ограничились использованием для остальных исследуемых систем I–III также 3*z*/2*z*-базиса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате оптимизации полных энергий суманена, его производных и систем I–IV определены локальные минимумы. Установлено, что системам I–IV соответствуют структуры со связями η^6–π-типа. Геометрические параметры лигандов (например, длины связей) в комплексах I–IV мало отличаются от соответствующих величин для свободных лигандов. На рис. 2 в качестве примеров приведены структуры четырех из исследованных комплексов и указаны некоторые геометрические параметры.

Стабильность систем I–IV оценивали по теплоте реакций образования комплексов ΔE из производных суманена и соответственно одной из частиц $Cr(C_6H_6)$, $Cr(CO)_3$, $Mo(C_6H_6)$ и $Mo(CO)_3$. Полученные результаты приведены в табл. 1–3. Как видно из этих таблиц, комплексы незамещенного суманена оказались существенно менее стабильными, чем комплексы производных суманенов. Среди комплексов с частицами $Cr(C_6H_6)$, $Mo(C_6H_6)$ наиболее стабильными оказались соединения, содержащие группы CN, в то время как в случае соединений из групп III и IV наиболее стабильными должны быть соединения при R = H.

При присоединении групп R к суманену образуется молекула, сопряженная система которой имеет значительно меньшую протяженность, чем у исходного суманена. Поэтому полученные результаты подтверждают ранее сделанное предположение о том, что размеры сопряженной системы лиганда, принимающего участие в комплексообразовании, существенно влияют на стабильность образующейся системы [4].

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что присоединение шести групп R к фуллерену C_{60}, окаймляющих описанным выше способом один из его шестичленных циклов, будет способствовать образованию комплексов типа η^6-$M(C_6H_6)$–$C_{60}R_6$ или η^6-$M(CO)_3$–$C_{60}R_6$. Про-

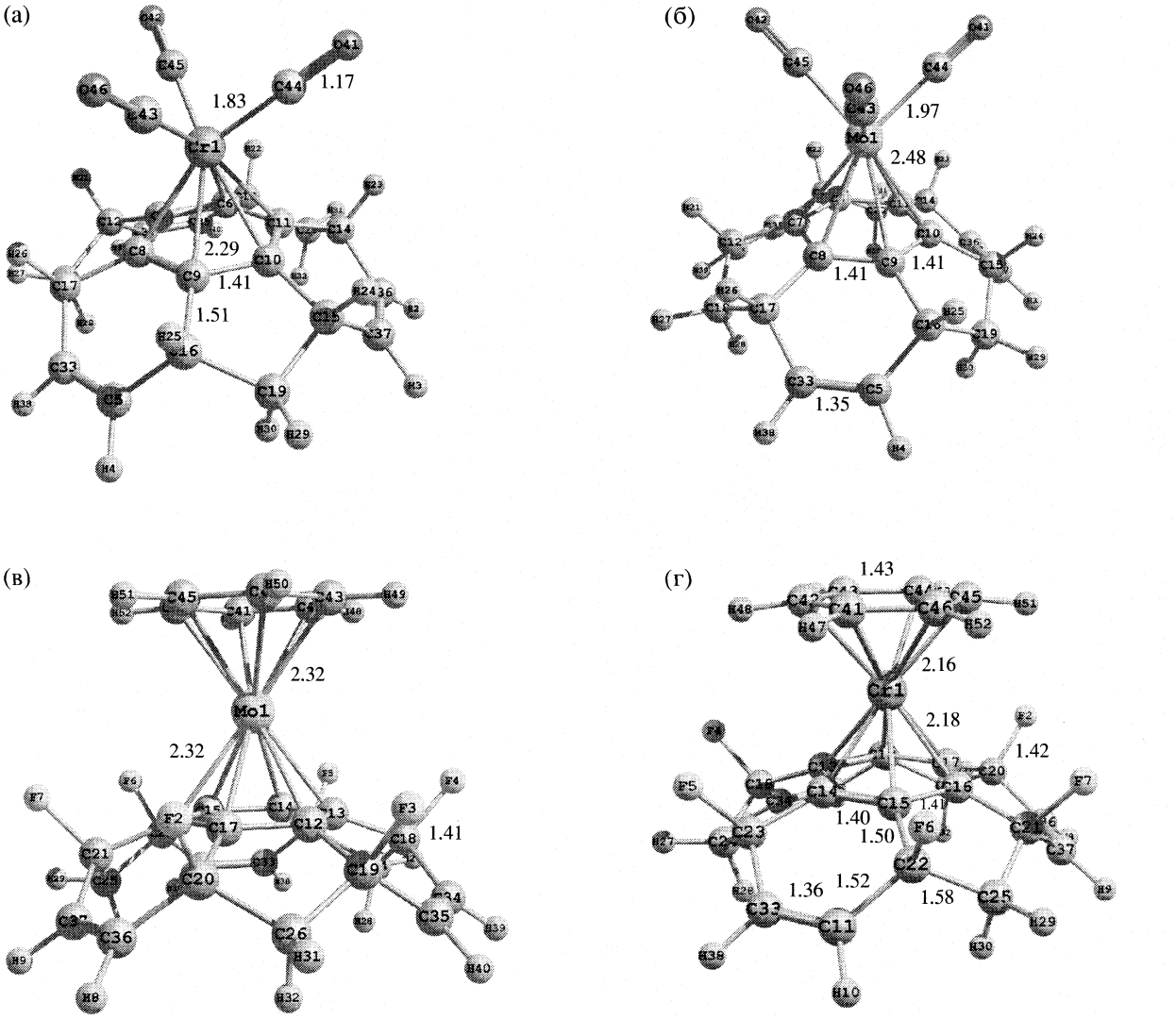


Рис. 2. Найденные структуры четырех комплексов $C_{21}H_{12}R_6$ (R = H (а, б) и F (в, г)) с частицами $Cr(CO)_3$ (а), $Mo(CO)_3$ (б), $Mo(C_6H_6)_3$ (в), $Cr(C_6H_6)_3$ (г).

верка этой гипотезы требует проведения весьма трудоемких расчетов и затраты больших вычислительных ресурсов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rabideau P.W., Sygula A.* // Account. Chem. Res. 1996. V. 29. P. 235.
2. *Balch A.L., Olmstead M.M.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 2123.
3. *Jemmis E.D., Manoharan M., Sharme P.K.* // Organometallics. 2000. V. 19. P. 1879.
4. *Гальперн Е.Г., Гамбарян Н.П., Станкевич И.В., Чистяков А.Л.* // Изв. АН. Сер. хим. 1994. Т. 43. С. 547.
5. *Чистяков А.Л., Станкевич И.В.* // Там же. 2002. Т. 51. С. 220.
6. *Чистяков А.Л., Станкевич И.В.* // Там же. 2003. Т. 52. С. 975.
7. *Чистяков А.Л., Станкевич И.В.* // Там же. 2002. Т. 51. С. 709.
8. *Shibuya T., Narita S., Nomura Y., Morikawa T.* // Internet Electronic Journal of Molecular Design. 2003. V. 2. P. 86.
9. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 11. P. 3865.
10. *Schäfer A., Huber C., Alhrichs R.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 5829.
11. *Laikov D.* // DFT2000 – Proc. Satellite Symp. 10th Intern. Cong. Quantum Chem., Menton, June 11–14, 2000.
12. *Laikov D.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
13. *Губин С.П., Шульпин Г.Б.* // Химия комплексов со связями металл–углерод. Новосибирск: Наука, 1984.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1120–1123

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 532.7+537.84

ЧАСТОТНАЯ ДИСПЕРСИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА И МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2008 г. С. Одинаев, К. Комилов, А. Зарипов

Таджикский государственный национальный университет, Душанбе

E-mail: k.komilov@mail.ru

Поступила в редакцию 07.06.2007 г.

На основе аналитических выражений коэффициентов вязкости и соответствующих им модулей упругости, полученных в [3], произведены численные расчеты этих величин в широком диапазоне приведенной частоты ($\omega^* \approx 10^{-7}$–10). Показано, что с ростом частоты значения коэффициентов объемной $\eta_v(\omega)$ и сдвиговой $\eta_s(\omega)$ вязкостей падают, а дисперсия $\eta_v(\omega)$ и $K_r(\omega)$ обусловлены только вкладом структурной релаксации, а дисперсия $\eta_s(\omega)$ и $\mu(\omega)$ – как трансляционной, так и структурной релаксацией. Установлено, что значения сдвигового модуля упругости $\mu(\omega)$ и релаксационного объемного модуля упругости $K_r(\omega)$ с ростом частоты возрастают. Сделан вывод, что полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с выводами общей релаксационной теории.

Изучение структуры, явления переноса и упругих свойств магнитных жидкостей (МЖ) с учетом вкладов внутренних релаксационных процессов имеет большое значение. Магнитные жидкости широко используются в различных сферах науки, техники, технологии, медицине, и поэтому актуально знание их физико-химических свойств в широком интервале изменения плотностей, температур, концентраций, давлений и частот под воздействием внешнего неоднородного магнитного поля. Особенно существенно знание частотной зависимости кинетических коэффициентов и модулей упругости, которые являются откликом МЖ на внешние воздействия. Знание частотной зависимости приведенных величин позволяет исследовать скорость и коэффициент поглощения звука, а также спектр коллективных колебаний в МЖ.

В литературе [1, 2] имеется большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ, посвященных исследованию различных физико-химических свойств МЖ. В частности, в [3] на основе кинетических уравнений для одно- и двухчастичных функций распределения (ФР) исследованы вязкоупругие свойства МЖ в широком диапазоне частот под воздействием внешнего неоднородного магнитного поля. Найдены микроскопические выражения для коэффициентов объемной $\eta_v(\omega)$, сдвиговой $\eta_s(\omega)$ вязкостей, а также соответствующие им модули объемной $K(\omega)$ и сдвиговой $\mu(\omega)$ упругости. Проанализировано их асимптотическое поведение при низких и высоких частотах. Для проведения численных расчетов в зависимости от частоты и величины внешнего магнитного поля приведем аналитические выражения этих величин [3]:

$$K(\omega) = K_s + \frac{2\pi n^2\sigma^3\omega}{3}\int_0^\infty drr^3\frac{d\Phi}{dr}\int_0^r G_2(r, r_1, \omega)\times$$
$$\times\left[\varphi(r_1) - \frac{\mu_0}{\beta}(\mathbf{M}\nabla)\left(\frac{\partial H}{\partial\vartheta}\right)_{\rho,T}\left(\frac{\partial g_0}{\partial r_1}\right)r_1\right]d\mathbf{r}_1, \quad (1)$$

$$\mu(\omega) = \frac{nkT(\omega\tau_1)^2}{1+(\omega\tau_1)^2} + \frac{2\pi n^2\sigma^3\omega}{15}\int_0^\infty drr^3\frac{d\Phi}{dr}\times$$
$$\times\int_0^r G_2(r, r_1, \omega)\left(\frac{\partial g_0}{\partial r_1}\right)r_1\times \quad (2)$$
$$\times\left[1 - \frac{5\mu_0}{2\beta}(\mathbf{M}\nabla)\left(\frac{\partial H}{\partial}\right)_{\rho,T}\right]d\mathbf{r}_1,$$

$$\eta_v(\omega) = \frac{2\pi n^2\sigma^3}{3}\int_0^\infty drr^3\frac{d\Phi}{dr}\int_0^r G_1(r, r_1, \omega)\times$$
$$\times\left[\varphi(r_1) - \frac{\mu_0}{\beta}(\mathbf{M}\nabla)\left(\frac{\partial H}{\partial\vartheta}\right)_{\rho,T}\left(\frac{\partial g_0}{\partial r_1}\right)r_1\right]d\mathbf{r}_1, \quad (3)$$

$$\eta_s(\omega) = \frac{nkT\tau_1}{1+(\omega\tau_1)^2} + \frac{2\pi n^2\sigma^3}{15}\int_0^\infty drr^3\frac{d\Phi}{dr}\int_0^r G_1(r, r_1, \omega)\times$$
$$\times\left(\frac{\partial g_0}{\partial r_1}\right)r_1\left[1 + \frac{5\mu_0}{2\beta}(\mathbf{M}\nabla)\left(\frac{\partial H}{\partial\vartheta}\right)_{\rho,T}\right]d\mathbf{r}_1, \quad (4)$$

где

$$\varphi(r_1) = 2n_0^2 g_0\left\{1 + \frac{1}{6}\frac{\partial \ln g_0}{\partial \ln r} - \frac{1}{2}\left[n\left(\frac{\partial g_0}{\partial r}\right)_T + \gamma T\left(\frac{\partial g_0}{\partial T}\right)_n\right]\right\};$$

$$\gamma = (mc_v)^{-1}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_n;$$

$$G_{1,2}(r, r_1, \omega) = \pm\frac{\tau_0}{2}\left(\frac{2}{\omega\tau_0}\right)^{1/2} \times$$

$$\times [(\sin\varphi_1 \mp \cos\varphi_1)\exp(-\varphi_1) -$$

$$-(\sin\varphi_2 \mp \cos\varphi_2)\exp(-\varphi_2)];$$

$$\varphi_{1,2}(r, r_1, \omega) = \left(\frac{\omega\tau_0}{2}\right)^{1/2}(r \mp r_1),$$

$K_s = n\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T + \frac{T}{nc_v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T$ – адиабатический модуль упругости, $\tau_1 = m/2\beta$ – время трансляционной релаксации вязкого тензора напряжений, $\tau_0 = 1/\omega_0 = \beta\sigma^2/2kT$ – феноменологическое время структурной релаксации, β – коэффициент трения частиц, σ – диаметр магнитных частиц, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, ω – частота процесса, μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, $\mathbf{M}$ – вектор намагниченности, $\Phi(|\mathbf{r}|, \Omega)$ – межчастичный потенциал взаимодействий, $g_0(r, n, T)$ – радиальная функция распределения, $n = \rho N_0 c/M$ – числовая плотность, M – молярная масса, N_0 – число Авогадро, ρ – плотность частиц МЖ, c – концентрация, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{ij}/\sigma$ – приведенный вектор взаимного расстояния частиц i и j; $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i$, $\mathbf{q}_i$, $\mathbf{q}_j$ – координаты магнитных частиц.

Выражения (1)–(4) являются очень сложными функциями потенциальной энергии взаимодействия частиц $\Phi(|\mathbf{r}|, \Omega)$ и бинарной корреляционной ФР $n_2(|\mathbf{r}|, \Omega, n, T)$. Использование этих выражений для количественного (численного) исследования вязкоупругих свойств МЖ будет довольно трудной математической задачей, так как явный вид этих функций неизвестен.

Целью настоящей работы является проведение численных расчетов на основе выражений (1)–(4) и сравнение полученных количественных результатов с существующими литературными данными. Решение поставленной задачи требует выбора конкретной модели МЖ, на основе которой можно определить потенциал взаимодействия $\Phi(|\mathbf{r}|, \Omega)$ и радиальную ФР $g(|\mathbf{r}|, \Omega, n, T)$.

Представим МЖ как систему, состоящую из N монодисперсных сферических частиц магнетита с диаметром σ, взвешенных в жидкости-носителе, покрытых слоем поверхностно-активного вещества. Основной механизм, обеспечивающий устойчивость взвеси, является броуновское движение магнитных частиц. Однако броуновскому движению подвержены лишь частицы достаточно малых размеров ($\sigma \sim 10^{-8}$ м). Отметим, что на поведение реальной МЖ влияют многие факторы: несферичность частиц, их полидисперсность, диполь-дипольное взаимодействие при высоких концентрациях магнитных частиц, наличие небольшого числа частиц размером, превышающим σ, и т.д., которые не учтены в принятой модели. На основе предложенной модели МЖ для сферически-симметричного случая потенциальную энергию взаимодействия между частицами МЖ с учетом внешнего неоднородного магнитного поля согласно [4] в общем случае выбираем в виде:

$$\Phi(r_{ij}) = \Phi_j^H + \Phi_{ij}^{dd} + \Phi_{ij}^S, \qquad (5)$$

где $\Phi_j^H = \Phi^H(u_j) = -kTh(\mathbf{uH})/H$ – энергия взаимодействия магнитной частицы j с магнитным полем напряженности $\mathbf{H}$, направленным параллельно единичному вектору смещения $\mathbf{u}$;

$$\Phi_{ij}^{dd} = \Phi^{dd}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) = kT\lambda\left(\frac{\sigma}{r}\right)^3 [\mathbf{uu}' - 3(\mathbf{ur})(\mathbf{u}'\mathbf{r})] -$$

энергия диполь-дипольного взаимодействия магнитных частиц;

$$\Phi_{ij}^S = \Phi^S(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right], & \text{если } r \le \sigma \\ 0, & \text{если } r \ge \sigma \end{cases}$$

– энергия стерического взаимодействия (отталкивания), т.е. при $r \le \sigma$ – потенциал Леннард-Джонса; $h = \mu_0 mH/(kT)$ – параметр Ланжевена; $\lambda = \mu_0 m^2/(4\pi\sigma^3 kT)$ – параметр диполь-дипольного взаимодействия; m – величина вектора $\mathbf{m}$ – магнитного момента частицы.

Переходим к выбору бинарной корреляционной ФР $n_2(r, \Omega, n, T)$. Бинарная корреляционная ФР описывает плотность вероятности расположения двух частиц в точках $\mathbf{q}_1$ и $\mathbf{q}_2$ при произвольном расположении остальных. Для изотропных и сферически-симметричного случая бинарная ФР зависит только от взаимного расположения частиц:

$$n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = n(|\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1|, n, T) = n_0^2 g(r, n, T). \qquad (6)$$

Выражения $g(r, n, T)$ в различных приближениях приводятся в [5]. Следуя [5], радиальную ФР магнитных частиц выбираем в виде:

$$g(r, n, T) = y(r, \rho^*)\exp(-\Phi(r)/kT), \qquad (7)$$

где $y(r, \rho^*)$ – бинарная ФР двух полостей. В качестве контактного значения $y(r, \rho^*)$ в первом при-

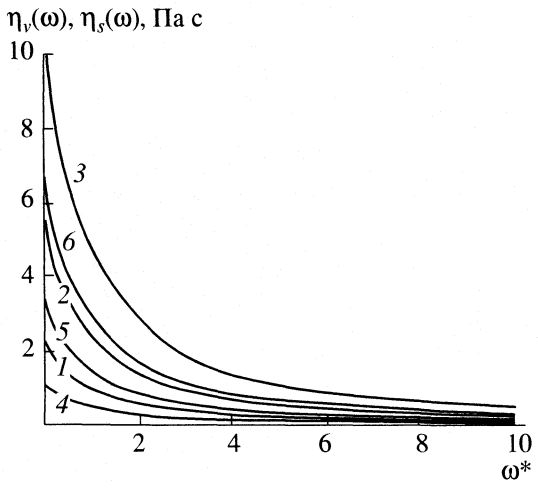


Рис. 1. Зависимости коэффициентов $\eta_v(\omega)$ (*1–3*) и $\eta_s(\omega)$ (*4–6*) от приведенной частоты при: $|\nabla H| \sim 10^2$, 3×10^2, 5×10^2 А/м^2.

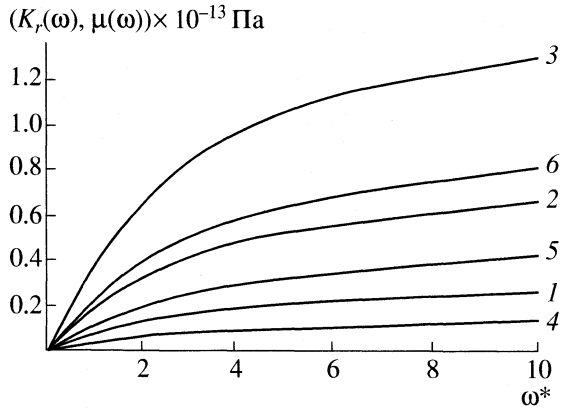


Рис. 2. Зависимости релаксационного $K_r(\omega)$ (*1–3*) и сдвигового $\mu(\omega)$ (*4–6*) модулей упругости от приведенной частоты при: $|\nabla H| \sim 10^2$, 3×10^2, 5×10^2 А/м^2.

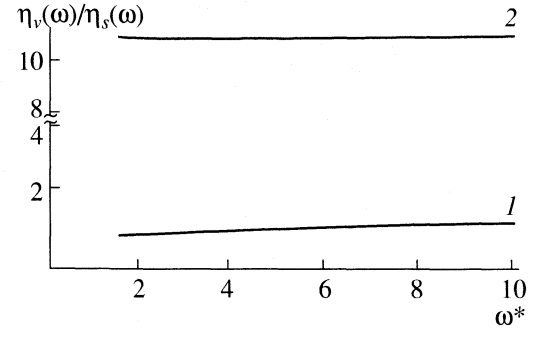


Рис. 3. Зависимости $\eta_v(\omega)/\eta_s(\omega)$ от приведенной частоты при $|\nabla H| \sim 10^2$ (*1*), 3×10^2 А/м^2 (*2*).

ближении примем выражение, полученное Карнаханом–Старлингом:

$$y(r, \rho^*) = \frac{(2 - \rho^*)}{2(1 - \rho^*)^3}, \qquad (8)$$

где $\rho^* = \frac{\pi}{6} n\sigma^3 = \frac{\pi \rho \sigma^3 N_0}{6\ M}$ – приведенная плотность. Следует отметить, что для функции $y(r, \rho^*)$ в [5] приведено аналитическое решение уравнения Перкуса–Йевика для модели твердых сфер на расстоянии $1 \le r \le 5$, которая удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными для простых жидкостей. Однако ввиду сложности аналитических выражений для коэффициентов вязкости и модулей упругости при проведении численных расчетов ограничимся величинами контактного значения $y(r, \rho^*)$ в виде (8).

В качестве исследуемой жидкости выбираем МЖ, приготовленную на основе керосина и магнитных частиц Fe_3O_4. В силу малости объемной доли концентрации поверхностно-активного вещества пренебрегаем толщиной поверхностно-активного слоя. Также пренебрегаем потенциалом диполь-дипольного взаимодействия магнитных частиц, что оправдано для слабо концентрированных МЖ.

На основе выражений (1)–(4) в широком диапазоне приведенной частоты $\omega^* \approx \omega\tau_1 \approx 10^{-7}$–10 (т.е. если $\tau_1 \sim 10^{-12}$ *c*, тогда $\omega \approx 10^5$–10^{13} Гц) проведены численные расчеты. Воспользуемся значениями концентрации (*c*), намагниченности насыщения (M_s), плотности МЖ (ρ), при $t = 25$°C, приведенными в [2]. При $t = 20$°C плотность магнетита Fe_3O_4 равна 5240 кг/м^3 [2]. Частотные зависимости коэффициентов объемной $\eta_v(\omega)$, сдвиговой $\eta_s(\omega)$ вязкостей, а также релаксационных модулей объемной $K_r(\omega) = K(\omega) - K_s$ и сдвиговой упругости $\mu(\omega)$, при $t = 25$°C, $c = 12.8\%$, $\rho = 1340$ кг/м^3, $M_s = 34.2 \times 10^3$ А/м и следующих значениях градиента напряженности магнитного поля: $|\nabla H| \sim 10^2$, 3×10^2, 5×10^2 А/м^2 в широком диапазоне приведенной частоты приведены на рис. 1 и 2.

Согласно рис. 1 значения $\eta_v(\omega)$ и $\eta_s(\omega)$ при низких приведенных частотах ~10^{-7}–10^{-4} резко падают и по мере дальнейшего возрастания величины частот медленно уменьшаются и при высоких частотах не зависят от частоты. На рис. 2 наблюдается рост динамических модулей упругости с увеличением приведенной частоты. Вклады кинетической $\mu_k(\omega)$ и потенциальной $\mu_p(\omega)$ частей динамического сдвигового модуля упругости $\mu(\omega) = \mu_k(\omega) + \mu_p(\omega)$ различны ($\mu_p(\omega) > \mu_k(\omega)$). Кроме того, интервал роста $\mu_k(\omega)$ очень узкий ~10^2 Гц, тогда как $\mu_p(\omega)$ возрастает по аналогии с релаксационным объемным модулем упругости, значение $K_r(\omega)$ увеличивается во всем диапазоне частот. Данная закономерность

соответствует вкладам трансляционной релаксации в $\mu_k(\omega)$ и структурной в $\mu_p(\omega)$.

На рис. 3 и 4 приведены зависимости $\eta_v(\omega)/\eta_s(\omega)$ и $K_r(\omega)/\mu(\omega)$ от приведенной частоты при значении $|\nabla H| \sim 10^2, 3 \times 10^2$ А/м^2.

Согласно рис. 3 отношение $\eta_v/\eta_s \approx 2$–2.5, что является следствием восстановления равновесной структуры МЖ, т.е. вкладом процесса структурной релаксации. На величину динамической объемной вязкости $\eta_v(\omega)$ влияет значение только структурной релаксации, тогда как на сдвиговую вязкость $\eta_s(\omega) = \eta_{sk}(\omega) + \eta_{sp}(\omega)$ – как трансляционная, так и структурная релаксации.

Как видно из рис. 4, отношение $K_r(\omega)/\mu(\omega)$ при низких значениях приведенной частоты резко возрастает, а при высоких приведенных частотах стремится к постоянному значению.

Из анализа полученных результатов следует, что область дисперсии $\eta_v(\omega)$, $\eta_s(\omega)$, $\mu(\omega)$ и $K_r(\omega)$ является наиболее широкой, и при высоких частотах кривые $\eta_v(\omega)$ и $\eta_s(\omega)$ медленно выходят на плато, а $\mu(\omega)$ и $K_r(\omega)$, монотонно возрастая, стремятся к насыщению, которое обусловлено влиянием структурной релаксации. Следует отметить, что область релаксации коэффициентов вязкости согласно релаксационной теории является узкой (~10^2 Гц).

В литературе почти отсутствуют экспериментальные данные по измерению частотных зависимостей коэффициентов вязкости и динамических модулей упругости МЖ, и поэтому нет возможности сравнивать полученные результаты с результатами других авторов.

Последние слагаемые исходных выражений (1)–(4) являются вкладом магнитного поля в динамические коэффициенты переноса и соответствующие им модули упругости. Асимптотическое поведение этих величин как при низких, так и при высоких частотах подробно проанализировано в [3]. В отсутствие внешнего магнитного поля они переходят в хорошо известные выражения для классических жидкостей [6].

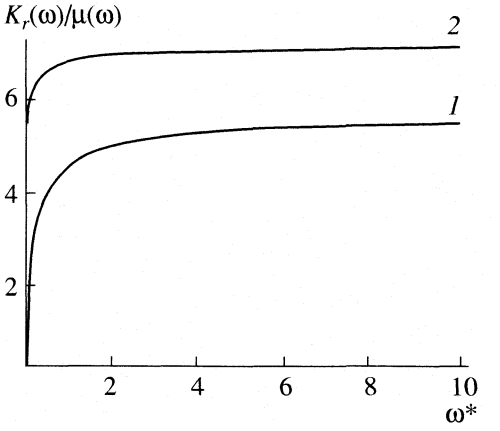


Рис. 4. Зависимости $K_r(\omega)/\mu(\omega)$ от приведенной частоты при $|\nabla H| \sim 10^2$ (*1*), 3×10^2 А/м^2 (*2*).

Таким образом, характеры частотных зависимостей $\eta_v(\omega)$, $\eta_s(\omega)$, $\mu(\omega)$ и $K_r(\omega)$ соответствуют основным выводам общей релаксационной теории [6, 7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Розенцвейг Р.* Феррогидродинамика. М.: Мир, 1989. 336 с.
2. *Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С.* Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 239 с.
3. *Одинаев С., Комилов К., Зарифов А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 864.
4. *Ilg P., Kroger M., Hess S.* // Phys. Rev. 2005. E71. P. 051201.
5. *Юхновский И.Р., Головко М.Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наук. думка, 1980. 372 с.
6. *Одинаев С., Адхамов А.А.* Молекулярная теория структурной релаксации и явлений переноса в жидкостях. Душанбе: Дониш, 1998. 230 с.
7. *Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П.* Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. 514 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1124–1130

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546.26:62–278:532.546:539.217

КНУДСЕНОВСКИЙ РЕЖИМ ДИФФУЗИИ МЕТАНА В ПОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МЕМБРАН: КИНЕТИКА И ГЛУБИНА НАНЕСЕНИЯ ПИРОУГЛЕРОДА, ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2008 г. А. П. Солдатов*, В. В. Березкин, И. В. Гонтарь***, Г. Н. Евтюгина*, О. П. Паренаго***

**Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва*

***Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Москва*

****Московский институт стали и сплавов*

E-mail: Soldatov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 08.02.2007 г.

С использованием ультрафильтрационных мембран "TRUMEM" (TiO_2 + Cr_2O_3 на пористой стали, размер транспортных пор 50 нм) изучена кинетика топохимической реакции дегидрирования метана и определена глубина нанесения в поры нанокристаллитов пироуглерода (НКП). Глубина нанесения НКП определена с использованием метода сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионной спектрометрии высокого разрешения. Показано, что нанесение НКП при давлении метана в реакционной зоне 4.9 кПа позволяет реализовать кнудсеновский режим его диффузии в порах, следовательно, осаждение НКП происходит на всю площадь поровой поверхности. При исследовании кинетики образования НКП на поверхности пор установлено, что скорость реакции V и ее константа k существенно зависят от времени реакции. Исследовано влияние нанесения НКП на электро-поверхностные свойства и на производительность мембран по этанолу и додекану. Показано, что после осаждения на поровую поверхность НКП с L_c = 1.0–1.1 нм значения ζ-потенциала и плотности поверхностного заряда (σ) уменьшаются; в то же время производительность по этанолу возрастает.

В настоящее время разделение жидких и газообразных смесей с применением мембран и мембранных модулей широко используется в различных областях, например, в пищевой и медицинской промышленности, при очистке газов и газовоздушных смесей. Наряду с очевидными достоинствами этого способа разделения, к которым следует отнести удовлетворительную селективность и приемлемую технологичность, имеются и существенные недостатки. Основным из них является достаточно быстрое снижение производительности за счет формирования на поровых стенках мембран прочных адсорбционных слоев, удаление которых является весьма трудоемкой процедурой.

Один из возможных путей решения этой проблемы состоит в модификации химического состава поровой поверхности, в частности, наноразмерными кристаллитами пироуглерода. Очевидно, что для достижения эффективной модификации осаждение нанокристаллитов пироуглерода (НКП) должно проводиться на всю глубину пор селективного слоя. В этой связи цель настоящей работы заключалась в исследовании кинетики и природы диффузионного режима молекул метана в порах, в определении глубины нанесения НКП, а также электро-поверхностных и транспортных характеристик мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ультрафильтрационные композиционные мембраны "TRUMEM" (TiO_2 + Cr_2O_3 на пористой стали), толщина селективного слоя которых составляла ~20 мкм. Исследование их пористой структуры проводили методом динамической десорбционной порометрии (ДДП) [1], который позволяет получать распределение пор по радиусам на основе кривых равновесной сушки мембран, предварительно пропитанных адсорбатом (гептан, бензол, спирты и т.д.).

Исследование кинетики нанесения НКП проводили при 800°C на высокотемпературной установке, используя в качестве реактора кварцевую трубу с $D_{вн}$ = 54 и L = 990 мм. Для нагрева применяли цилиндрическую электрическую печь (L = = 340 мм), в центре корпуса которой, практически на нагреваемой поверхности, вмонтирована термопара. Она соединена с управляющим прибором, в качестве которого использовали микропроцессорный контроллер температуры КТЭП-030, име-

ющий 12 участков регулирования, программируемых по времени и температуре.

Поскольку рабочая термопара находилась в печи, предварительно была проведена ее калибровка по контрольной термопаре, которую, через специально сконструированную крышку реактора вводили в реакционную зону (участок печи с максимальным изотермическим режимом, определенный в серии отдельных экспериментов). Королек термопары фиксировали на расстоянии ≤1.0 мм от поверхности мембраны, помещенной в заневоливающей оправке [2] в рабочую зону печи. Ряд калибровочных экспериментов, проведенных в условиях реального процесса (рабочий вакуум, подача метана), позволил установить точную корреляцию между показаниями рабочей и контрольной термопар, что особенно важно при проведении кинетических исследований.

Электронно-микроскопическое исследование сколов мембран проводили в полевом эмиссионном растровом электронном микроскопе марки JSM-6700F с приставкой для энерго-дисперсионной спектрометрии (ЭДС) JED-2300F фирмы JEOL (Япония). Приборы данного класса оснащены так называемым холодным катодом, что позволяет в условиях высокого вакуума (~10^{-8} Па) получать изображение микрорельефа поверхности с разрешением 1 нм при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Помимо этого, наличие новых "semi-in-lens" объективных линз с электронной фильтрацией и усовершенствованная электронная оптика дают возможность получать изображения с высоким разрешением в реальном времени при любой скорости сканирования. Выбраны следующие условия анализа: ускоряющее напряжение – 15 кВ, ток эмиссии – 10 мкА, ток первичного пучка электронов – 5 нА, рабочее расстояние – 8 мм. В процессе исследований применяли ловушку с жидким азотом для устранения рассеяния первичных и вторичных электронов на углеводородных загрязнениях в области анализа.

Приставка JED-2300F позволила провести качественный и количественный анализ состава твердотельных структур с использованием метода ЭДС. В работе применен вариант количественного анализа, использующий справочные спектры элементов (функция "дифференциальный фильтр + метод наименьших квадратов + ZAF-метод").

Течение через мембраны изучали на установках двух типов, обеспечивающих градиент давления за счет вакуумирования приемника и при создании избыточного давления на мембране. Исследования методом вакуумной фильтрации проводили на приборе ПВФ-47(НПП "Баромембранная технология, ЗАО "Мембраны") при температуре 20–22°C и перепаде давления на мембране Δp = 1 атм. Эта установка сконструирована для мембран с D = 37 мм. Изучение проницаемости на установке с избыточным давлением проводили на мембранах с D = 47 мм, что обусловлено конструкцией ее измерительной ячейки. Проницаемость жидкости (Q) рассчитывали по формуле:

$$Q = J/S_{\text{мембр}}\Delta p,$$

где J – поток жидкости через мембрану за единицу времени, $см^3/с$; $S_{\text{мембр}}$ – рабочая площадь мембраны, $см^2$; Δp – перепад давления на мембране, см рт. ст.

Электро-поверхностные свойства мембран исследовали методом потенциала течения с использованием хлор-серебряных (Ag–AgCl) электродов [3]. В работе снимали зависимость между разностью потенциала ΔE и давления Δp на мембране при пропускании через нее 0.01 М раствора KCl. Потенциал течения ($\Delta E/\Delta p$) использовали для определения ξ-потенциала по уравнению Смолуховского, значение которого применяли в уравнении Гуи для расчета плотности заряда на поверхности пор. По тангенсу угла наклона $\Delta E/\Delta p$ определяли знак заряда поверхности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведена дифференциальная порограмма исходной мембраны, откуда следует, что характерное значение диаметра пор селективного слоя равно 50 нм. Это значение в точности соответствует давлению вспенивания (пузырьки по всей поверхности) – 17 $кг/см^2$ (паспортные данные). Пик, соответствующий этим порам, является самым левым на рис. 1.

Следующие два пика (94 и 145 нм) принадлежат подслоям, происхождение которых нам не известно. Важным является то, что они не имеют существенного выхода на поверхность, который в этом случае дал бы большое число пузырьков (вспенивание). Самый правый пик (430 нм) принадлежит подложке. Именно здесь (с правой стороны этого пика, ~500 нм) наблюдается первый пузырек (1.7 $кг/см^2$). Из анализа кумулятивной кривой, которая в данной статье не приводится, следует, что пористость мембраны, обусловленная, в основном, порами с размером 50 нм, составляет 25% ((0.6–0.3)/1.2). Общая пористость образца, включая подложку, отнесенная ко всему его объему, составляет 23%. Это означает, что подложка имеет меньшую пористость, чем селективный слой. Оценка площади поверхности пор дает значение 1.4 $м^2$.

Очевидно, что для эффективной модификации пористой структуры мембран нанесение НКП должно проводиться на всю площадь их поровой поверхности. Для этого нужно, чтобы диффузия молекул метана в порах мембран протекала в кнудсеновском режиме, когда длина их свободно-

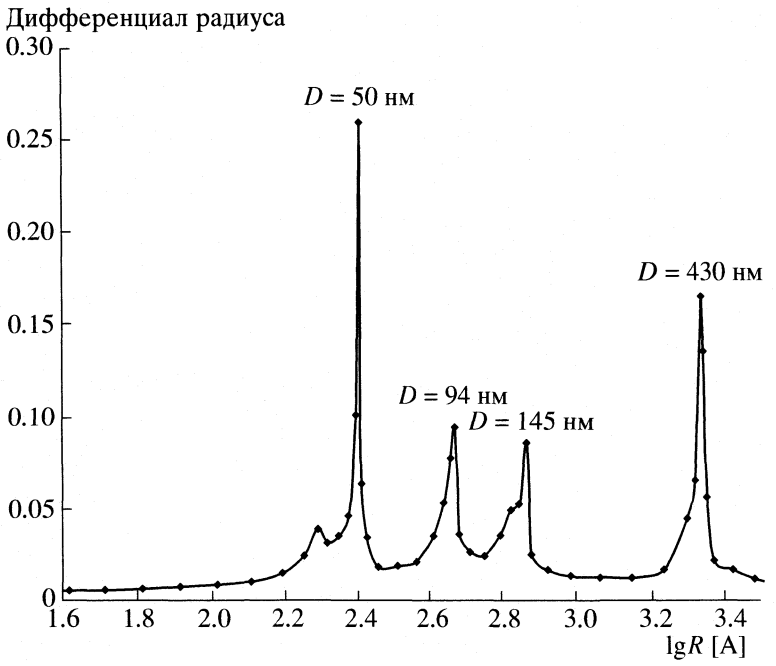


Рис. 1. Дифференциальная порограмма исходной мембраны "TRUMEM".

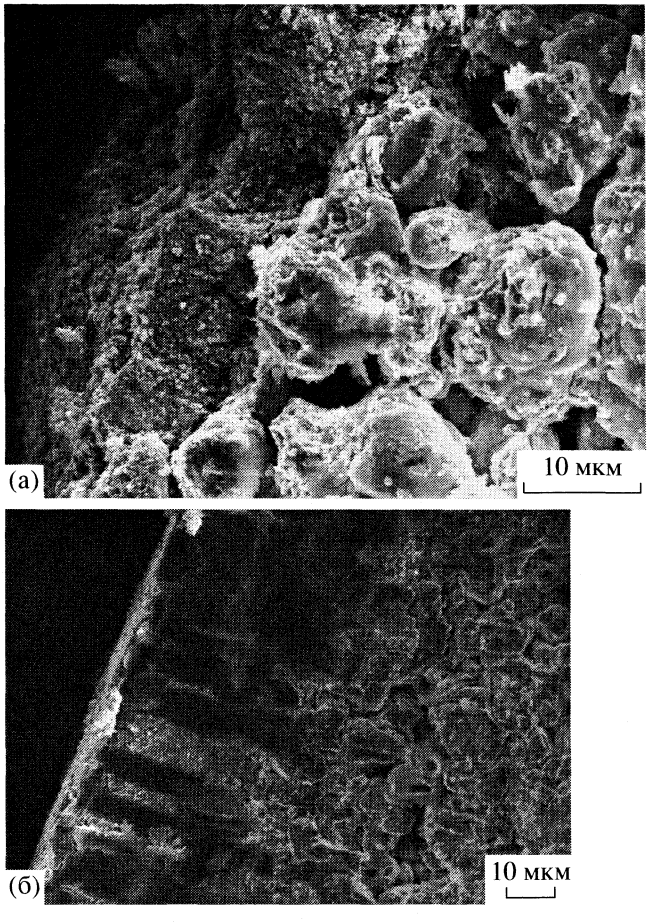


Рис. 2. Фотографии сколов ультрафильтрационной мембраны "TRUMEM": а – исходная, б – с нанесением НКП при p = 4.9 кПа.

го пробега (λ) значительно превышает диаметр пор. Оценка длины свободного пробега [4] показала, что при давлении 4.9 кПа (которое выбрано для проведения экспериментов) соотношение $\lambda/D = 94$.

На рис. 2а приведена фотография скола исходной мембраны, на которой четко различаются ее селективный слой (левая часть) и подложка. Их морфология существенно отличается, селективный слой имеет "мелкозернистую" структуру, тогда как подложка сформирована из крупных, массивных фрагментов.

Нанесение НКП на поровую поверхность мембран приводит к появлению на фотографиях сколов плоских темных фрагментов углерода (рис. 2б). Можно видеть, что глубина нанесения НКП соответствует толщине селективного слоя. Нижняя граница углеродных фрагментов находится на стыке слоев с "мелкозернистой" структурой и крупными массивными фрагментами. Необходимо отметить, что углеродные фрагменты на фотографиях имеют дискретную структуру, где темные полосы НКП чередуются с полосами оксидного селективного слоя. Такая морфология вполне объяснима, поскольку при ломке мембраны после ее погружения в жидкий азот линия излома проходит как по порам, так и по межпоровым перегородкам, сколы которых имеют структуру исходной мембраны.

На рис. 2б отчетливо видно, что осаждение некоторых углеродных фрагментов заканчивается примерно в середине селективного слоя. Можно полагать, что это соответствует тем тупиковым порам, которые проявляются на порограммах в обла-

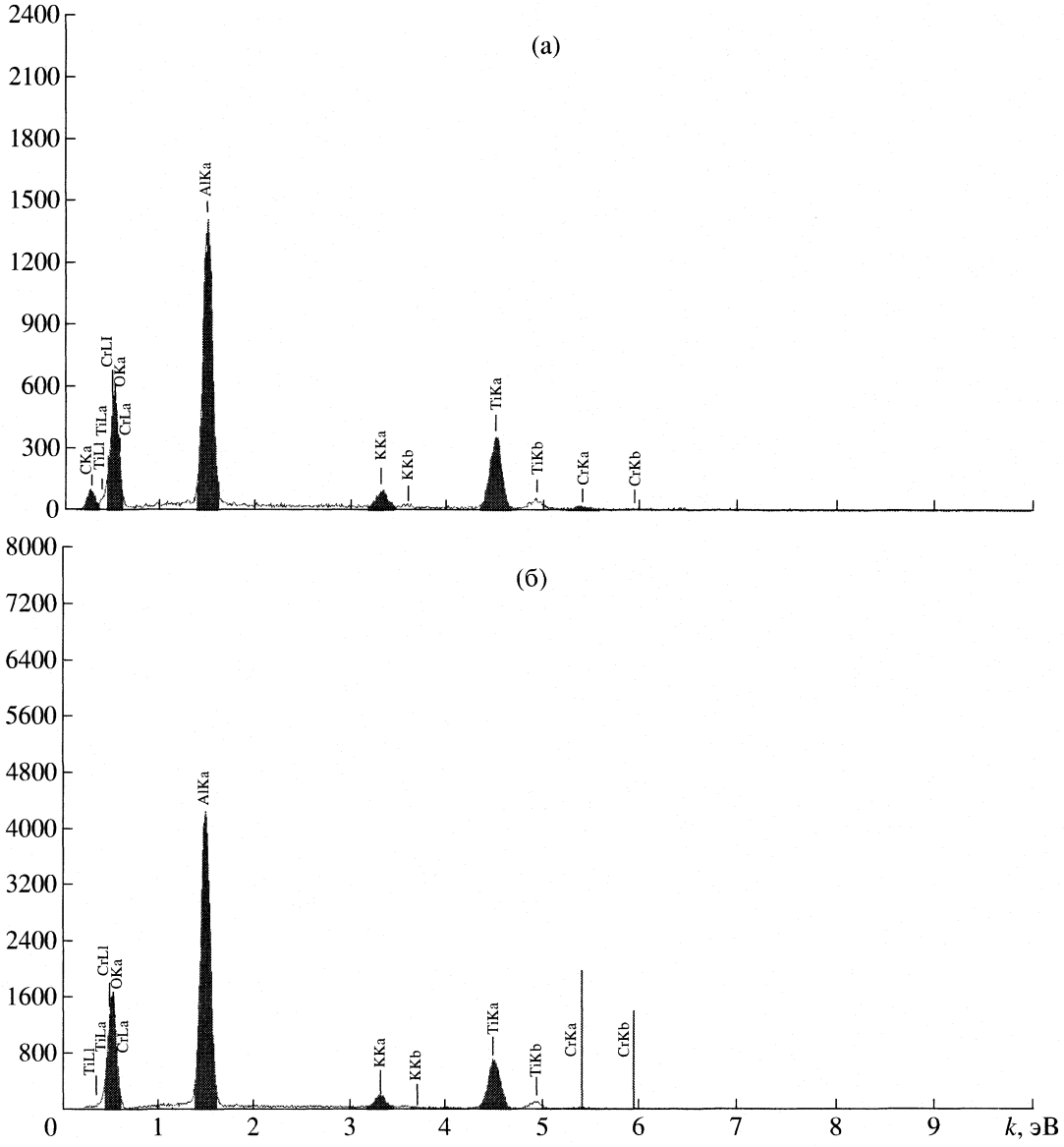


Рис. 3. Энерго-дисперсионные спектры сколов ультрафильтрационных мембран "TRUMEM": а – с нанесением НКП при p = 4.9 кПа, б – исходная. Сканирование на глубине ~18–20 мкм.

сти 94 и 145 нм. Это свидетельствует о том, что ультрафильтрационные мембраны "TRUMEM" имеют весьма неоднородную и достаточно сложную пористую структуру.

Помимо визуального наблюдения изменений в морфологии сколов мембран, вызванных нанесением НКП, проведено исследование химического состава их поверхности. На рис. 3а приведен энерго-дисперсионный спектр скола мембраны с нанесением НКП, позволяющий оценить элементный состав его поверхности (область зондирования на глубине ~18–20 мкм от поверхности мембраны). Видно, что наряду с элементами, входящими в состав оксидов селективного слоя (Ti, Cr, O), на поверхности скола содержится 16.27 ат. % углерода, тогда как на аналогичном спектре скола исходной мембраны (рис. 3б, табл. 1) его нет. Присутствие алюминия и некоторого количества калия обусловлено составом сырья при изготовлении мембран.

Поскольку приведенные выше данные убедительно показывают, что при давлении метана

Таблица 1. Элементный состав (ат. %) поверхности скола исходной мембраны (образец 2) и с нанесением НКП (образец 1) при глубине сканирования ~18–20 мкм; p = 4.9 кПа

Образец	C	O	Al	K	Ti	Cr
I	16.27	43.34	17.83	3.10	10.54	0.93
II	–	62.48	26.72	1.57	8.83	0.39

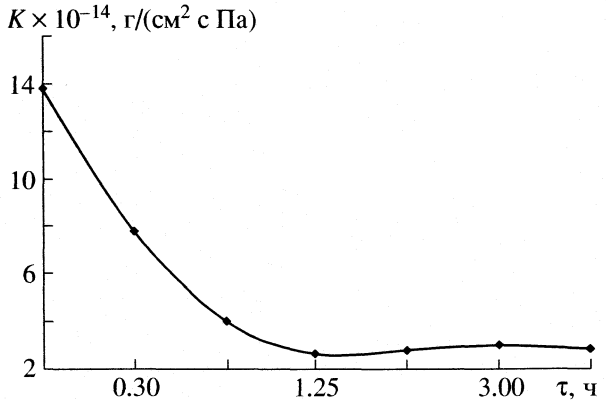


Рис. 4. Константа скорости образования НКП на селективном слое ($TiO_2 + Cr_2O_3$) мембран "TRUMEM"; $t = 800°C$, $p = 4.93$ кПа.

4.9 кПа реализуется кнудсеновский режим диффузии его молекул в порах, и НКП наносятся на всю поровую поверхность, исследование кинетики их осаждения было проведено именно при этом значении.

Изучению кинетических закономерностей осаждения пироуглерода на субстратах различной природы посвящено значительное количество работ [5–11]. Во всех исследованиях топохимическая реакция разложения метана рассматривается как многостадийный процесс его постепенного дегидрирования. Известно [12–14], что оксиды таких металлов, как Ti и Cr, являются катализаторами дегидрирования парафинов. В связи с этим следует ожидать, что реакция разложения метана на поверхности наших мембран в начальный период будет протекать по механизму каталитического дегидрирования. По мере формирования на поверхности пленки НКП и увеличения L_c (размер по нормали к поверхности) каталитическое действие оксидов Ti и Cr будет ослабевать, до полного исчезновения.

На рис. 4 приведено изменение "константы скорости" осаждения НКП в ходе разложения метана при температуре 800°C. Необходимо отметить, что использование термина "константа скорости" для многостадийной реакции гетерогенного разложения метана является весьма условным. Наблюдаемая нами топохимическая реакция $CH_4 = C + 2H_2$ протекает по весьма сложному механизму. Проведенный авторами анализ состава образующегося газа [2] и его соотнесение с литературными данными [7, 8] позволяют предложить одну из возможных схем некаталитического дегидрирования метана:

$$CH_4(г) \longrightarrow CH_4(адс.) \xrightarrow{k_1} CH_3(адс.) + H(адс.),$$

$$CH_4(адс.) + H(адс.) \xrightarrow{k_2} CH_3(адс.) + H_2(г),$$

$$CH_3(адс.) + CH_3(адс.) \xrightarrow{k_3} C_2H_6(г),$$

$$C_2H_6(адс.) + CH_3(адс.) \xrightarrow{k_4} C_2H_5(адс.) +$$

$$+ CH_4(адс.) \xrightarrow{k_1} CH_3(адс.) + H(адс.),$$

$$C_2H_5(адс.) + H(адс.) \xrightarrow{k_5} C_2H_4(г) + H_2(г),$$

$$C_2H_4(адс.) + CH_3(адс.) \xrightarrow{k_6} C_2H_3(адс.) +$$

$$+ CH_4(адс.) \xrightarrow{k_1} CH_3(адс.) + H(адс.),$$

$$C_2H_3(адс.) + H(адс.) \xrightarrow{k_7} C_2H_2(г) + H_2(г),$$

$$C_2H_2(адс.) + CH_3(адс.) \xrightarrow{k_8} C_2H(адс.) +$$

$$+ CH_4(адс.) \xrightarrow{k_1} CH_3(адс.) + H(адс.),$$

$$C_2H(адс.) + H(адс.) \xrightarrow{k_9} 2C(адс.) + H_2(г).$$

Очевидно, что константы скорости (k_{1-9}) отдельных элементарных реакций являются постоянными величинами. Однако входящие в состав селективного слоя оксиды Ti и Cr оказывают каталитическое действие на дегидрирование метана, которое, можно полагать, меняет механизм реакции и состав промежуточных продуктов. Каталитическое дегидрирование, вероятно, протекает с меньшим количеством промежуточных стадий. Таким образом, наблюдаемое уменьшение константы скорости суммарной реакции связано со сменой механизма дегидрирования метана с каталитического на термо-деструктивный, который начинает преобладать и становится доминирующим по мере увеличения L_c. В дальнейшем мы будем использовать термин "константа скорости", поскольку это устоявшийся фразеологизм, учитывая, однако, что в данном случае это скорее некий коэффициент скорости.

В табл. 2 приведены численные значения кинетических параметров реакции дегидрирования метана при температуре 800°C. Видно, что скорость реакции и ее константа изменяются в ходе процесса: значения V и k уменьшаются ~ в 5 раз, а затем становятся постоянными. В нашем случае это происходит при времени выдержки 75 мин, когда на поверхности пор сформированы НКП с $L_c \sim 2.5$ нм (расчет L_c в зависимости от массы нанесенного пироуглерода проводили по уравнению, разработанному одним из авторов [15, 16]). Таким образом, нивелировка каталитического действия оксидов Ti и Cr и изменение механизма реакции топохимического дегидрирования метана происходят при толщине пироуглеродной пленки ~2.5 нм.

Следует отметить, что при расчете кинетических параметров количество НКП, которое осаждалось на образцах за время нагрева до рабочей температуры и последующего охлаждения, вычитали из их общего веса, что существенно повыша-

ло достоверность полученных результатов. Например, если расчет k и V проводить без учета этого фактора, то значения константы и скорости для $\tau = 3$ мин составляло 25.0×10^{-14} и 12.3×10^{-10} соответственно, что практически вдвое превышало их истинные значения (табл. 2).

Производительность исходных и модифицированных мембран определяли по проницаемости спирта и воды (полярные молекулы) и по додекану (неполярная). Видно (табл. 2), что значения удельной производительности для 37- и 47-миллиметровых мембран существенно отличаются, что, вероятно, связано с использованием различных методов ее определения (вакуумирование и давление). В нашей работе эти отличия не имеют принципиального значения, поскольку важно проследить относительное изменение электрофизических свойств и производительности мембран в процессе модификации.

Результаты табл. 3 показывают, что для мембран обоих размеров нанесение НКП при кнудсеновском режиме диффузии метана в порах (осаждение на всю поровую поверхность) значительно увеличивает их производительность по полярным флюидам. Так, например, для 47 мм мембран происходит постепенное повышение проницаемости по спирту при увеличении L_c с 1.1 до 4.5 нм, причем для последнего значения производительность увеличивается более чем на порядок. Почти на порядок возрастает также проницаемость по воде при изменении L_c нанесенных НКП с 1.1 до 2.4 нм. Возможно, для полярных флюидов в зависимости от строения и величины дипольного момента молекул существует оптимальный размер НКП, при котором их взаимодействие со стенками поры минимально.

Производительность по додекану для мембран с $D = 47$ мм увеличивается относительно исходной мембраны на ~40% при нанесении НКП с $L_c = 1.1$ нм и практически вдвое при $L_c = 2.4$ нм. Для мембран с $D = 37$ мм нанесение НКП повышает их производительность по этанолу на порядок, тогда как проницаемость по додекану снижается вдвое.

При модификации поровой поверхности мембран пироуглеродными нанокристаллитами существенно изменяются ее электрофизические свойства: величина ξ-потенциала уменьшается практически на порядок, а плотность поверхностного заряда снижается ~ в 7 раз (табл. 3). Полученные данные указывают на существенное уменьшение адсорбционного потенциала поровой поверхности и в значительной мере исключают формирование на ней отложений, образующихся за счет водородных связей молекул транспортируемой жидкости с химическими соединениями этой поверхности (в нашем случае TiO_2 и Cr_2O_3).

В заключение следует отметить, что впервые используемый в работе подход для определения

Таблица 2. Константа скорости (k) и скорость (V) осаждения НКП на мембранах "TRUMEM" при 800°C и $p = 4.9$ кПа

τ, мин	$k \times 10^{14}$, г/(см^2 с Па)	$V \times 10^{10}$, г/(см^2 с)
3	13.8	6.79
18	7.78	3.84
35	3.97	1.96
75	2.65	1.31
120	2.79	1.38
180	3.02	1.49
240	2.82	1.39

Таблица 3. Электрофизические свойства и производительность исходных и модифицированных мембран "TRUMEM"; состав селективного слоя $TiO_2 + Cr_2O_3$; $D_{исх} = 50$ нм

L_c, нм	$\xi \times 10^3$, В	$\sigma \times 10^4$, Кл/м^2	$Q_1 \times 10^7$	$Q_2 \times 10^6$	$Q_3 \times 10^6$
$D_{мембр} = 47$ мм					
А	20.6	49.0	–	0.91	2.8
1.1	2.83	6.57	9.1	2.8	3.9
2.4	3.60	8.30	85.0	3.9	4.9
4.5	3.30	7.90	–	10.8	–
$D_{мембр} = 37$ мм					
А	20.6	49.0	–	36.0	87
0.5	–	–	–	341	37
1.3	–	–	–	211	47

Обозначения: А – исходный образец; Q_1, Q_2 и Q_3 – производительность мембран по воде, этанолу и додекану соответственно (мл/(с см^2 см рт. ст.)).

диффузионного режима пиролизуемого газа путем исследования методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и ЭДС сколов мембран позволил достоверно идентифицировать кнудсеновский механизм диффузии в порах ультрафильтрационных мембран при давлении метана 4.9 кПа.

Установлено, что дегидрирование метана на поверхности оксидного селективного слоя протекает по механизму каталитической реакции до образования пленки НКП толщиной ~2.5 нм. После этого разложение метана протекает по термо-деструктивному механизму, причем следует полагать, что оба направления дегидрирования реализуются с самого начала реакции. Однако на первом этапе превалирует каталитический механизм, но, по мере увеличения размеров (L_c) наносимых НКП, он меняется на механизм термического разложения.

Показано, что нанесение НКП на поровую поверхность, в режиме кнудсеновской диффузии пи-

ролизуемого газа в порах, позволяет значительно повысить транспортные и эксплуатационные характеристики мембран, среди которых следует отметить высокую термостабильность и устойчивость в концентрированной щелочной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06–03–33110).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Школьников Е.И., Елкина И.Б., Волков В.В.* // Пат. РФ. № 2141642. 1999.
2. *Солдатов А.П., Школьников Е.И., Рогайлин М.И. и др.* // Пат. РФ. № 2179064. 2002.
3. *Березкин В.В., Волков В.И., Киселева О.А. и др.* // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. С. 129.
4. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.
5. *Городецкий А.Е., Теснер П.А., Лукьянович В.М.* // Докл. АН. 1972. Т. 72. № 6. С. 1336.
6. *Теснер П.А., Городецкий А.Е., Захаров А.П.* // Там же. 1973. Т. 210. № 6. С. 1379.
7. *Benzinger W., Becker A., Huttinger K.J.* // Carbon. 1996. V. 34. № 5. P. 957.
8. *Benzinger W., Huttinger K.J.* // Ibid. 1996. V. 34. № 12. P. 1465.
9. *Benzinger W., Huttinger K.J.* // Ibid. 1998. V. 36. № 7–8. P. 1033.
10. *Benzinger W., Huttinger K.J.* // Ibid. 1999. V. 37. № 2. P. 181.
11. *Benzinger W., Huttinger K.J.* // Ibid. 1999. V. 37. № 6. P. 931.
12. *Гейтс Б.К., Кетцир Дж., Шуйт Г.* Химия каталитических процессов. Пер. с англ. М. 1981.
13. *Слинкин А.А.* Катализаторы дегидрирования низших парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов. М.: Наука, 1978.
14. *Ventuto P.B., Habib E.T.* // Catalysis Rev. Sci. Eng. 1978. V. 18. № 1. P. 1.
15. *Солдатов А.П., Родионова И.А., Школьников Е.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1659.
16. *Школьников Е.И., Родионова И.А., Солдатов А.П. и др.* // Там же. 2004. Т. 78. № 5. С. 943.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1131–1136

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64:532.77

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ КОМПЛЕКСА СЕЛЕН : ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН НА ФОРМИРОВАНИЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСТРУКТУР

© 2008 г. С. В. Валуева, Л. Н. Боровикова, А. И. Киппер

Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

E-mail: kipper@imc.macro.ru

Поступила в редакцию 07.03.2007 г.

С использованием оптических и спектральных методов изучены наноструктуры, образующиеся в результате восстановления ионного селена в редокс-системе селенит – аскорбат в водных растворах физиологически активного полимера – поливинилпирролидона – при варьировании массового соотношения компонентов комплекса селен : полимер (ν) в широком диапазоне (ν = 0.01–0.2). Экспериментально зафиксирован эффект адсорбции значительного числа макромолекул (до 1000 при ν = 0.1–0.2) на наночастицах селена, приводящий к формированию сверхвысокомолекулярных наноструктур сферической формы с высокой плотностью полимерной оболочки. В области образования устойчивых дисперсий для полимерных наноструктур рассчитаны значения энергии Гиббса взаимодействия макромолекула – наночастица Se^0. Методами двойного лучепреломления в потоке, динамического светорассеяния и спектрофотометрии для селенсодержащих нанокомпозитов на основе поливинилпирролидона установлена область насыщения адсорбционной емкости наночастиц селена (ν = 0.1–0.2).

Гибридные нанокомпозиты (наноструктурные композиты) обладают уникальными свойствами и возможностями для практического применения в качестве пленок со специальными свойствами, керамики различного назначения, катализаторов, усиливающих агентов для пластиков и резин, связующих адсорбентов для фармацевтической и косметической промышленности, эффективных средств профилактической медицины, в качестве адсорбционных матриц высокочувствительных диагностикумов для иммуноанализа и хроматографически мобильных аффинных реагентов [1–4].

Следует отметить, что наименее изучены гибридные нанокомпозиты на основе неметаллов. Особый интерес в этом плане представляют наночастицы аморфного селена (нано-а-Se^0), стабилизированные полимерной матрицей, которые потенциально способны проявлять высокую антиоксидантную, антимутагенную, иммуностимулирующую и детоксицирующую активность [5]. Ввиду того, что наноструктурные композиты обладают синергизмом свойств исходных компонентов, в настоящей работе в качестве полимерной матрицы, стабилизирующей наночастицы аморфного селена, был взят синтетический водорастворимый полимер – поливинилпирролидон, который является нетоксичным физиологически активным полимером [6].

Ранее было показано, что при восстановлении ионов селена в растворах полимеров (при варьировании структуры последних) протекают два процесса – образование наночастиц селена с узким унимодальным распределением по размерам и адсорбция на них макромолекул. В результате этого происходят самоорганизация полимерных молекул на поверхности наночастиц и формирование сферических наноструктур с высокой молекулярной массой (M), значительной плотностью и разнообразной морфологией [7–9].

Известно, что на ряд свойств наноструктурных композитов влияет степень дисперсности неорганического ингредиента, а также размер и форма соответствующих наноструктур, которые в частности, в значительной мере определяются соотношением компонентов. Таким образом, цель настоящей работы – установление влияния соотношения компонентов комплекса селен – поливинилпирролидон на процесс формирования и морфологические характеристики наноструктур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В связи с поиском малотоксичных биологически активных селенсодержащих веществ в качестве основного объекта исследования в настоящей работе были выбраны наночастицы селена в нулевой степени окисления, стабилизированные поливинилпирролидоном (ПВП). Этот выбор основывался на том, что ПВП широко используется в фармации и медицине в качестве водорастворимого нетоксичного компонента ряда лекарственных препаратов и обладает уникальными физи-

Характеристики наносистемы ПВП–нано-a-Se^0–H_2O

ν	$k^* \times 10^3$, c^{-1}	R_g^*, нм	R_h^*, нм	ρ*	$[n] \times 10^8$, $см^4\ с^2/г^2$
0	–	6	4	1.5	≈0
0.010	0.51	–	6	–	–
0.025	0.55	–	9	–	40
0.050	1.20	–	10	–	290
0.077	1.30	–	11	–	480
0.100	1.60	51	57	0.9	1400
0.200	1.60	51	57	0.9	1400

ко-химическими свойствами [6]. В водных растворах ПВП существует в виде беспорядочного клубка с размерами 2–100 нм в диапазоне M от 10^4 до 10^6 [10]. В данной работе использовали ПВП с $M_w = 2.3 \times 10^4$, очищенный экстракцией диэтиловым эфиром.

Селен может иметь аморфную и кристаллическую структуру. В настоящее время идентифицированы аморфный селен (a-Se^0), имеющий красную окраску, а также три кристаллические формы селена: тригональный (t = Se^0), α-, β-, γ-моноклинный и ромбоэдрический селен. Аморфный селен представляет собой неорганический полимер с ковалентно связанными цепями [11]. Для получения Se^0 использовали селенистую и аскорбиновую кислоты с содержанием основного вещества не менее 99.9%. Реакцию восстановления ионного селена проводили в присутствии ПВП при различных соотношениях селенистой кислоты и ПВП, обеспечивающих получение продуктов реакции с массовым соотношением селен : полимер (ν) в интервале от 0.01 до 0.2.

Кинетику восстановления селена (IV) изучали при начальной концентрации селенистой кислоты 1.7 мМ, аскорбиновой кислоты 3.4 мМ в термостатируемом режиме (20°C) на спектрофотометре "Specord M-40" путем регистрации изменения оптической плотности растворов при длине волны 320 нм. Величина pH растворов реакционной массы составляла 3.1–3.4. Зависимости оптической плотности от времени для системы ПВП–нано-a-Se^0–вода во всей области изменения ν соответствуют первому порядку реакции для растворов изученных наноструктур. Константы скорости k^* реакции образования нанокомпозитов, рассчитанные по методу Гуггенгейма [12], приведены в таблице. Расчет k^* выполняли по формуле

$$k^* = \ln(D_к/(D_к - D_i))/t_i$$

($D_к$ – оптическая плотность, характеризующая конец процесса; D_i – оптическая плотность в данный момент времени t_i).

Методом статического рассеяния света в растворах [13] определяли M и среднеквадратичные радиусы инерции R_g^* наноструктур, а также по величинам второго вириального коэффициента A_g^* – их сродство к растворителю. По соотношению величин M для макромолекул и образуемых ими наноструктур вычисляли количество N адсорбированных макромолекул на поверхности нано-Se^0. Для измерения приведенной интенсивности рассеяния растворов R_θ использовали фотогониодиффузометр "Fica". Длина волны падающего вертикально поляризованного света составляла 546.1 нм. Измерения проводили в интервале углов рассеяния θ = 30–150°. Значения инкремента показателя преломления dn/dc получали из рефрактометрических измерений на приборе ИРФ-23.

Экспериментальные данные по светорассеянию для растворов наноструктур обрабатывали по методу Зимма путем двойной экстраполяции (к c = 0 и θ = 0) графиков зависимости Kc/R_θ от $\sin^2(\theta/2) + kc$ (K – калибровочная константа, k – численная константа) [13].

Методом динамического светорасссеяния (14) определяли средние гидродинамические размеры наноструктур R_h^*. По соотношению экспериментальных величин R_g^* и R_h^* находили значение параметра ρ*, характеризующего конформацию наноструктуры [15].

Оптическая часть установки для измерения динамического рассеяния света укомплектована гониометром ALV-SP (Германия) (источник света – гелий-неоновый (He–Ne) лазер Spectra–Phisics с длиной волны λ = 632.8 нм, мощностью ~20 мВт). Анализ корреляционной функции осуществляли с помощью программы обработки данных динамического светорассеяния Dynals.

На основании экспериментальных значений M для нанокомпозита и R_g^* по формуле

$$Ф^* = 3M_w/4\pi N_a R_{сф}^3, \quad (1)$$

где $R_{сф} = 1.29R_g^*$ [16], определяли величину средней плотности сферической наноструктуры.

Методом двойного лучепреломления (ДЛП) в потоке [17] по характеру градиентной зависимости величины ДЛП Δn оценивали молекулярную дисперсность растворов образующихся наноструктур. При этом Δn определяли в зависимости от градиента скорости вращения ротора g, концентрации полимера c и ν. Использовали титановый динамооптиметр с внутренним ротором высотой 4 см и величиной зазора между ротором и статором 0.03 см. Все исследования ДЛП в потоке проводили при термостатировании растворов (21°C). Погрешность определения характеристической величины ДЛП

$$[n] = \lim_{g \to 0,\, c \to 0} (\Delta n / g c \eta_0),$$

где η_0 – вязкость растворителя, не превышала 10%. Измерения проводили при $g < g_k$ (g_k – градиент скорости, при котором наступает турбулентность потока).

Экспериментальная величина $[n]$ в общем случае ($dn/dc \neq 0$, наши системы) складывается из трех эффектов: $[n] = [n]_e + [n]_{fs} + [n]_f$, где $[n]_e$ – собственная анизотропия, $[n]_{fs}$ – эффект микроформы, $[n]_f$ – эффект макроформы [17]. Величина $[n]_f$ связана с асимметрией формы частицы p^* соотношением

$$[n]_f = ((n_s^2 + 2)/3)^2 M_w (dn/dc)^2 f(p^*)/30\pi RTn_s = \text{const} \times M_w (dn/dc)^2 f(p^*). \quad (2)$$

Здесь n_s – показатель преломления растворителя, T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная, $f(p^*)$ – табулированная функция отношения осей жесткого эллипсоида, аппроксимирующего частицу.

Как известно, для высокомолекулярных гибкоцепных полимеров (величина сегмента Куна A для ПВП составляет 2 нм [18]) выполняется приближение $[n] \approx [n]_f$, что позволяет непосредственно определять параметр p^* из экспериментальных данных по ДЛП в потоке [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обнаружено, что в отсутствие стабилизаторов при восстановлении селенистой кислоты (H_2SeO_3) наблюдается медленное изменение окраски коллоидного раствора от желтовато-оранжевой до красной, причем в ходе реакции происходит сдвиг полосы поглощения золя селена от 400 до 575 нм, что свидетельствует о росте размеров частиц селена в ходе процесса [19]. Через ~50 ч после начала реакции кинетическая кривая достигает насыщения. Образующийся при этом коллоидный раствор Se^0 нестабилен, а через 2–4 сут происходит агрегация частиц с образованием осадка красного селена. Эта реакция имеет первый порядок по селену, и ее константа скорости составляет 1.56×10^{-3} $с^{-1}$.

С целью выяснения структурной природы частиц Se^0, образующихся при восстановлении селенистой кислоты аскорбиновой кислотой, была проведена сорбция продукта в матрицу целлюлозы, полученной методом микробиологического синтеза. Набухшая пленка бактериальной целлюлозы с содержанием селена 1 мас. % была высушена и исследована методом широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей. На рентгенограммах отсутствовали рефлексы, характерные для кристаллических форм селена [20]. Таким образом, наночастицы красного селена, образующиеся при восстановлении селенистой кислоты, имеют аморфную структуру.

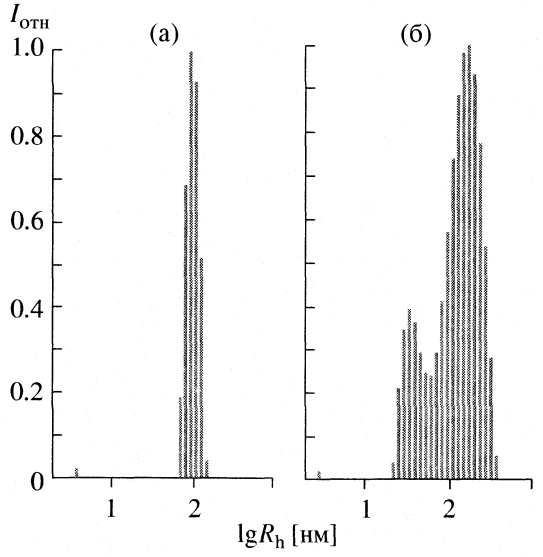


Рис. 1. Распределение по размерам R_h наночастиц селена на первые (t = 1410 с) (а) и вторые сутки (t = = 90420 с) (б).

Оценка гидродинамического радиуса R_h наночастиц селена методом динамического светорассеяния показала, что в отсутствие полимера образуются крупные частицы селена с радиусом ~100 нм (первые сутки), ~180 нм (вторые сутки), с первоначально узким унимодальным распределением по размерам (рис. 1а). Однако через ~50 ч распределение по размерам становится бимодальным и широким (рис. 1б). По истечении 2 суток происходит уже видимая агрегация селена.

При использовании ПВП в качестве полимерного стабилизатора наночастиц селена в водных растворах при ν от 0.01 до 0.2 формируются наноструктуры с размером <100 нм, с узким унимодальным распределением по размерам, без тенденции к агрегации, по крайней мере, в течение месяца (таблица, рис. 2). О сохранении молекулярно-дисперсного состояния растворов наноструктур во всем изученном диапазоне концентраций полимера и ν свидетельствует характер зависимостей $\Delta n = f(g)$; при $g < g_k$ они хорошо аппроксимируются прямыми, проходящими через начало координат (рис. 3) [17]. Таким образом, во всем изученном диапазоне соотношений компонентов комплекса селен : ПВП формируются устойчивые золи.

По данным статического рассеяния света при переходе от системы ПВП – вода к системе ПВП–нано-а-Se^0–вода при ν = 0.1–0.2 величина M возрастает в ~10^3 раз (N = 1000), достигая значения 2.4×10^7. При этом второй вириальный коэффициент составляет $A_2 = 2 \times 10^{-5}$ ($см^3$ моль)/$г^2$, характеризуя термодинамическое состояние растворов

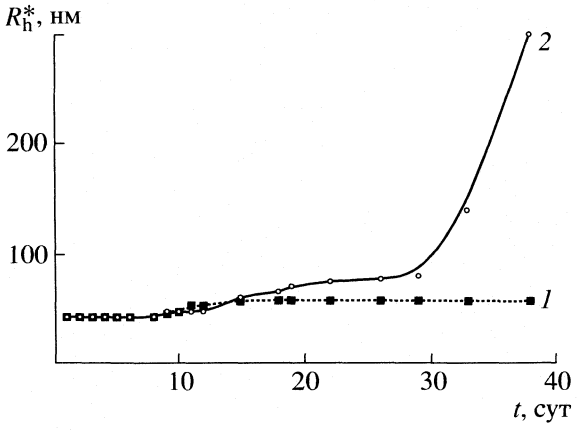


Рис. 2. Зависимости гидродинамических размеров R_h^* наноструктуры от времени хранения растворов для систем ПВП–нано-a-Se^0–H_2O (*1*) и ПВП–нано-a-Ag^0–H_2O (*2*).

как близкое к идеальному, что согласуется с данными работ [7–9], в которых изучались селенсодержащие наноструктуры при ν = 0.1.

По мере уменьшения концентрации ПВП в растворе при фиксированной концентрации селена наблюдалось увеличение константы скорости реакции k^*, размеров (R_g^* и R_h^*) наноструктур и характеристической величины оптической анизотропии [n] с достижением предельных значений этих параметров в области ν = 0.1–0.2 (таблица, рис. 4). Таким образом, методами ДЛП в потоке динамического светорассеяния и спектрофотометрии для селенсодержащих нанокомпозитов на основе ПВП установлена область насыщения адсорбционной емкости наночастиц селена, которая соответствует диапазону изменения ν = 0.1–0.2.

Отсутствие концентрационной зависимости гидродинамических размеров и приведенной оптической анизотропии в области ν = 0.1–0.2 (рис. 5а) указывает на то, что наноструктура имеет конформацию, приближающуюся к сферической [17]. Значение параметра $\rho^* = R_g^*/R_h^*$, который при ν = = 0.1–0.2 составляет 0.9, также свидетельствует о сферической форме образующихся наноструктур (для случая ν = 0 параметр ρ* = 1.5, что соответствует конформации статистического клубка) (таблица) [15]. Образование адсорбатов полимеров на наночастицах металлов/неметаллов (в области насыщения адсорбционной емкости) с формой, близкой к сферической, экспериментально обнаружено также в работах [7, 9, 21–23].

Отличительной особенностью нанокомпозитов ПВП–нано-a-Se^0 является то, что при насыщении адсорбционной емкости частиц селена (ν = 0.1–0.2) концентрационная зависимость приведенной оптической анизотропии вообще отсутствует (рис. 5а), а величина [n] достигает предельного максимального значения (таблица, рис. 4). В целом по мере возрастания ν параметр [n] увеличивается, а концентрационная зависимость приведенной оптической анизотропии при этом сглаживается (рис. 5). Такое оптическое поведение системы ПВП–нано-a-Se^0–H_2O коренным образом отличается, на-

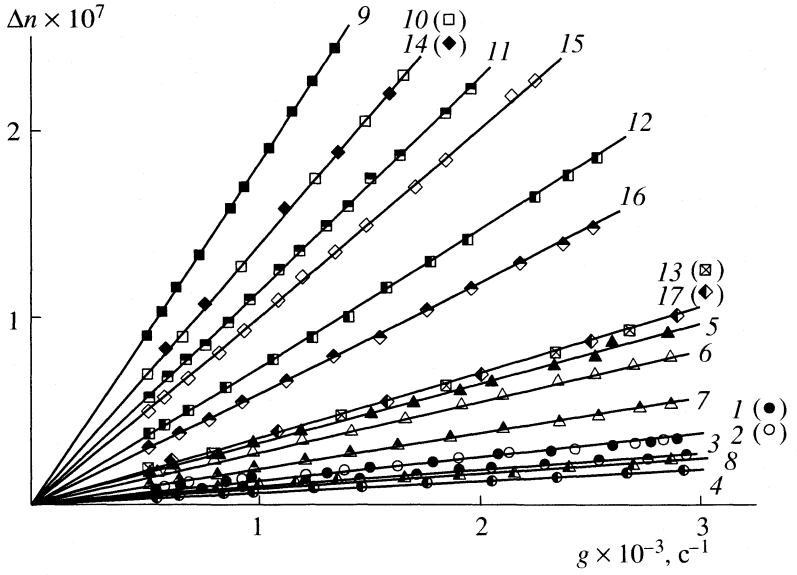


Рис. 3. Зависимости величины двойного лучепреломления Δn от градиента скорости g для системы ПВП–нано-a-Se^0–H_2O при ν = 0.05 (*1–4*), 0.077 (*5–8*), 0.1 (*9–13*) и 0.2 (*14–17*). Концентрация полимера c = 0.1 (*1*), 0.08 (*2*), 0.05 (*3*), 0.03 (*4*), 0.1 (*5*), 0.075 (*6*), 0.05 (*7*), 0.02 (*8*), 0.13 (*9*), 0.1 (*10*), 0.081 (*11*), 0.053 (*12*), 0.026 (*13*), 0.1(*14*), 0.07 (*15*), 0.043 (*16*), 0.026 мас. % (*17*).

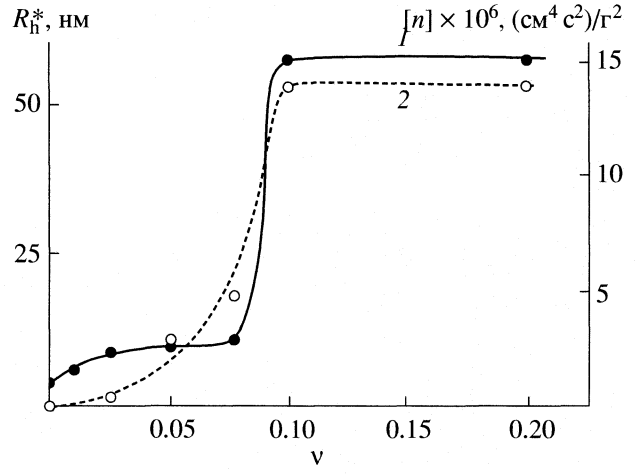


Рис. 4. Зависимости от величины ν гидродинамического размера R_h^* (*1*) и характеристической величины ДЛП $[n]$ (*2*) для макромолекул ПВП и соответствующих наноструктур.

пример, от эффектов, наблюдавшихся ранее для синтетических полимеров в процессах глобулизации макромолекул [24, 25]. В приближении $[n] \approx [n]_f$ данное явление можно объяснить только опережающим ростом величин dn/dc и M_w по сравнению с эффектом убывания фактора формы $f(p^*)$ (а значит, параметра p^*). Расчет параметра асимметрии формы p^* в приближении $[n] \approx [n]_f$ по уравнению (2) для случая ν = 0.1–0.2 показал, что $p^* \approx 2$.

Таким образом, наблюдается существенное различие в поведении конформационных параметров ρ* и p^*: по данным светорассеяния форма наноструктур (при ν = 0.1–0.2) близка к сферической, а динамооптические эксперименты зафиксировали асимметричные наноструктуры. Поскольку несферическая форма наноструктур наблюдается только при использовании градиентного метода – ДЛП в потоке, то можно предположить, что такие наноструктуры деформируются в поле градиента потока раствора.

Расчет средней плотности наноструктур при ν = = 0.1–0.2 (в предположении их сферической формы) по формуле (1) показал, что хотя и формируются наноструктуры с плотностью Ф* = 0.03 г/см^3, превосходящей плотность полимерного клубка [17], однако меньшей, чем для селенсодержащих сферических наноструктур на основе неионогенных жесткоцепных молекул (Ф* = (0.12–0.14) г/см^3) с величиной сегмента Куна A = 15–30 нм [9]. Вероятно, отсутствие устойчивости к воздействию гидродинамического поля в системе ПВП–нано-a-Se^0–H_2O обусловлено недостаточной плотностью наноструктур, образованных гибкоцепными макромолекулами. Это согласуется с данными [26].

На основании соотношения [27]

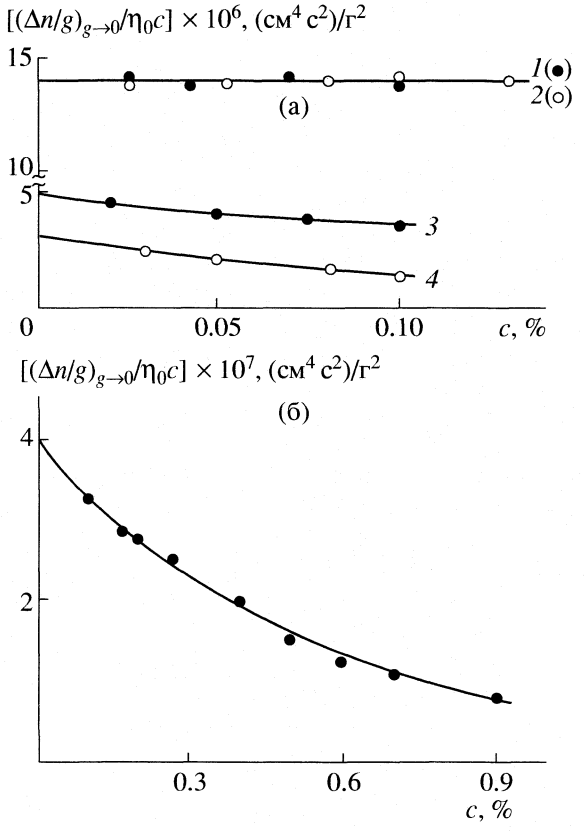


Рис. 5. Зависимости $(\Delta n/g)_{g\to 0}/\eta_0 c$ от концентрации полимера c для системы ПВП–нано-a-Se^0–H_2O, а: ν = = 0.2 (*1*), 0.1 (*2*), 0.077 (*3*) и 0.05 (*4*); б: ν = 0.025.

$$\Delta G^* = k_B T \ln c^*/\pi D_{сф}^2, \qquad (3)$$

которое применимо в области устойчивых дисперсий (см. рис. 2) для сферических наноструктур произвольной морфологии, при ν = 0.1–0.2 были получены значения энергии Гиббса ΔG^* взаимодействия макромолекула – наночастица в расчете на единицу площади поверхности частицы. В уравнении (3) c^* – равновесная концентрация полимера в мольных долях мономерных звеньев, $D_{сф} = 2R_{сф}$ ($R_{сф} = 1.29R_g^*$). Величина ΔG^* в рассмотренных случаях составила -3×10^{-7} Дж/м^2, что по порядку величины совпадает с энергией Гиббса взаимодействия для других селенсодержащих наноструктур, изученных ранее [9, 21, 26].

На рис. 2 представлена зависимость гидродинамического радиуса R_h^* наноструктур (ν = 0.1) от времени хранения растворов для двух систем ПВП–нано-a-Se^0–H_2O (1) и ПВП–нано-a-Ag^0–H_2O (повиаргол) (2). Повиаргол – препарат на основе коллоидной дисперсии серебра, стабилизированной ПВП, характеризующийся высокой антимикробной активностью и сравнительно низкой токсичностью [28]. Как видно из представленных дан-

ных, система ПВП–нано-а-Se^0–H_2O гораздо более стабильна, чем система ПВП–нано-а-Ag^0–H_2O: если по истечении ~10 сут для повиаргола наблюдаются тенденция к агрегации и значительный рост размеров дисперсии примерно на 30-й день хранения, то селенсодержащий нанокомпозит стабилен в течение ~40 сут. Это может быть обусловлено различным типом стабилизации наночастиц металла/неметалла полимерной матрицей. В случае повиаргола реализуется вытеснительная стабилизация [29], а для селенсодержащего нанокомпозита – стерическая, обусловленная энтропийным и осмотическим эффектами [30], возникающими вследствие гидрофобных взаимодействий в водной среде между гидрофобными центрами на макромолекулах ПВП и энергонасыщенной поверхностью наночастиц селена.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05–03–32842).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Judeinstein P.* // Chem. Mater. 1992. V. 4. P. 4.
2. *Schöllhorn R.* // Ibid. 1996. V. 8. P. 1747.
3. *Brennan A.B., Miller T.M.* // Ibid. 1994. V. 6. P. 262.
4. *Heywood B.R., Mann S.* // Ibid. 1994. V. 6. P. 311.
5. *Zhang J.S., Gao X.Y., Znang L.D., Bao Y.P.* // Biofactors. 2001. V. 15. № 1. P. 27.
6. *Кирш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
7. *Копейкин В.В., Валуева С.В., Киппер А.И. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 2003. Т. 45А. № 6. С. 963.
8. *Копейкин В.В., Валуева С.В., Киппер А.И. и др.* // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 5. С. 814.
9. *Валуева С.В., Киппер А.И., Копейкин В.В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 2006. Т. 48А. № 8. С. 1403.
10. *Haaf F., Sanner A., Straub F.* // Polymer J. 1985. V. 17. № 1. P. 143.
11. Handbook of Chemistry and Phisics / Ed. by D.R. Lide 81st ed. Chapman. & Hill CRC, 2001.
12. *Березин И.В., Клесов А.А.* Практический курс химической и ферментативной кинетики. М.: Изд-во МГУ, 1976.
13. *Эскин В.Е.* Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
14. *Brown W.* Dynamic Light Scattering: the Method and Some Application. Oxford: Clarondon Press, 1993.
15. *Konishi T., Yoshizaki T., Yamakawa H.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 20. P. 5614.
16. *Pogodina N.V., Tsvetkov N.V.* // Ibid. 1997. V. 30. № 17. P. 4897.
17. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
18. *Ушакова В.Н., Панарин Е.Ф., Кирюхин Д.П. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1991. Т. 33А. № 10. С. 2151.
19. *Mees D.R., Pysto W., Tarcha P.J.* // Colloid Interf. Sci. 1995. V. 170. № 1. P. 254.
20. *Баклагина Ю.Г., Хрипунов А.К., Ткаченко А.А. и др.* // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 4. С. 659.
21. *Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Коренева В.В. и др.* // Журн. физ. химии. В печати.
22. *Storhoff J.J., Lazaorides A.A., Mucic R.C. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 4640.
23. *Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Antonietti M.* // Высокомолекуляр. соединения. 1997. Т. 39А. № 11. С. 1847.
24. *Кленин С.И., Барановская И.А., Валуева С.В.* // Там же. 1993. Т. 35А. № 7. С. 838.
25. *Киппер А.И., Валуева С.В., Быкова Е.Н. и др.* // Там же. 1994. Т. 36А. № 6. С. 976.
26. *Валуева С.В., Киппер А.И., Боровикова Л.Н. и др.* // Журн. физ. химии. В печати.
27. *Литманович О.Е., Паписов И.М.* // Высокомолекуляр. соединения. 1999. Т. 41А. № 11. С. 1824.
28. *Копейкин В.В., Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф., Сантурян Ю.Г.* // Тез. докл. XX научн. конф. ИВС АН СССР. Л.: ИВС АН СССР, 1983. С. 86.
29. *Копейкин В.В.* Водорастворимые полимер-стабилизированные нанокластеры металлического серебра и ассоциатов дифильных ионов как основа для полимерных лекарственных препаратов: Дис. … док. хим. наук. СПб.: ИВС РАН, 1999.
30. *Mayer A.B.R.* // Polym. Adv. Technol. 2001. V. 12. P. 96.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1137–1144

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.65:532.78

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

© 2008 г. В. В. Потапов*, А. А. Ревина, Е. К. Баранова****

Российская академия наук

**Научно-исследовательский геотехнологический центр, Петропавловск-Камчатский*

E-mail: vadim_p@inbox.ru

***Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва*

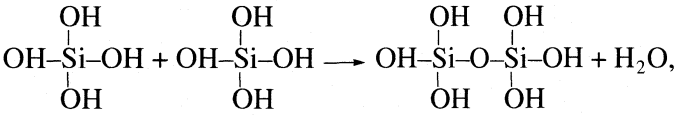
Поступила в редакцию 19.03.2007 г.

Оптические свойства водных растворов коллоидного кремнезема изучены методами фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС) и спектрофотометрии. Эксперименты методом ФКС выполнены при длине монохроматического лазерного света 633 нм, построены графики автокорреляционных функций и амплитуд рассеяния света, найдены средние радиусы и коэффициенты диффузии частиц. Эксперименты по спектрофотометрии проведены в диапазоне длин волн электромагнитного излучения 200–1000 нм, установлены положения максимумов оптической плотности. Оценено влияние различных факторов (концентрации, размера наночастиц, температуры, pH) на оптические свойства водных растворов кремнезема.

Кремнезем присутствует в гидротермальных растворах преимущественно в двух формах: молекул ортокремниевой кислоты (ОКК) и коллоидных частиц. Первоначально кремнекислота поступает в водную среду в результате растворения алюмосиликатных минералов пород гидротермальных месторождений при повышенных температуре и давлении [1–3]. Выход раствора на поверхность сопровождается снижением температуры и давления и выпариванием. Вследствие этого водный раствор становится пересыщенным относительно растворимости аморфного кремнезема c_e (моль/кг), зависимость которой от абсолютной температуры T для чистой воды подчиняется следующему уравнению [4]:

$$\lg c_e = -0.1185 - 1.126 \times 10^3/T + 2.3305 \times 10^5/T^2 - 3.6784 \times 10^7/T^3. \quad (1)$$

Состояние ОКК в пересыщенном водном растворе нестабильно. Пересыщение раствора является движущей силой процессов нуклеации и поликонденсации молекул кремнекислоты с образованием силоксановых связей и частичной дегидратацией:



$$OH\text{–}Si(OH)_2\text{–}OH + OH\text{–}Si(OH)_2\text{–}OH \longrightarrow OH\text{–}Si(OH)_2\text{–}O\text{–}Si(OH)_2\text{–}OH + H_2O, \quad (2)$$

$$Si_mO_{m-1}(OH)_{2m+2} + Si_nO_{n-1}(OH)_{2n+2} \longrightarrow Si_{m+n}O_{m+n-1}OH_{2n+2m+2} + H_2O. \quad (3)$$

Многоатомные агрегаты, возникшие в результате поликонденсации, приобретают трехмерную структуру в виде сферических частиц кремнезема. Часть кремнезема после завершения поликонденсации продолжает оставаться в виде молекул H_4SiO_4, концентрация c_s которых в равновесии с коллоидным кремнеземом близка к растворимости аморфного кремнезема $c_e(T)$. Кроме коллоидных частиц и молекул кремниевых кислот в растворе присутствуют небольшое количество ионов кремниевых кислот ($H_3SiO_4^-$, $H_2SiO_4^{2-}$, $HSiO_3^-$ и т.д.) и макромолекулы поликремниевых кислот. При 20–180°C и pH 7.0–9.2 доля димеров по отношению к ортокремниевой кислоте, концентрация которой близка к растворимости $c_e(T)$, не превышает 1.0%, доля тримеров – 0.1%, тетрамеров и низкомолекулярных циклических полимеров (до 6 единиц SiO_2) < 0.1%. Доля ионов $H_3SiO_4^-$ и $H_2SiO_4^{2-}$ при этих условиях не превышает 14.0%

от c_e. Сумма концентраций коллоидного кремнезема c_{col}, растворимой кремнекислоты c_s, ионов кремниевых кислот c_{in} и олигомеров c_{og} составляет общее содержание c_t кремнезема в растворе:

$$c_t = c_{col} + c_s + c_{in} + c_{og}. \quad (4)$$

Изучение характеристик нанодисперсного кремнезема в гидротермальных растворах необходимо для разработки технологий получения аморфных кремнеземов, золей, гелей, растворов полисиликатов и жидких стекол [1]. Оптические методы исследования позволяют получать информацию о полидисперсности, адсорбционных свойствах поверхности частиц золей кремнезема и кинетике золь–гель-перехода.

Цель данной работы – экспериментальное изучение рассеяния и поглощения электромагнитных волн с длиной волны λ в диапазоне 200–1000 нм на наночастицах кремнезема в гидротермальных растворах и получение данных о размерах частиц и оптической плотности водных сред, содержащих нанодисперсный кремнезем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Радиусы и коэффициенты диффузии коллоидных частиц, сформировавшихся в результате поликонденсации в пробах гидротермального раствора, измеряли методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС). Метод ФКС имеет широкий спектр применений в области физики, химии, биологии и технологий [5–7]. Размер субмикронных частиц определяется методом ФКС путем измерения коэффициента диффузии дисперсных частиц на основе анализа динамических флуктуаций интенсивности рассеянного света. Дисперсные частицы, взвешенные в жидкости, участвуют в тепловом броуновском движении. Метод ФКС позволяет измерить коэффициент диффузии этих частиц и, следовательно, размер дисперсных частиц, который связан с коэффициентом диффузии. Информация о коэффициенте диффузии частиц содержится в зависящей от времени корреляционной функции флуктуаций интенсивности.

Исследование проводили при помощи гониометра рассеянного лазерного света с He–Ne-лазером мощностью 10 мВт в качестве источника. Длина волны лазерного излучения $\lambda = 633$ нм. Автокорреляционные функции (АКФ) флуктуаций интенсивности рассеянного света измеряли 288-канальным коррелятором PhotoCor 5.3.7 (производство PhotoCor Corp., USA). Математическую обработку АКФ проводили по методу кумулянтов (программа FlexCor) и методом регуляризации (программа DynaLS). Для каждой пробы проводили повторные измерения после фильтрования через ацетатцеллюлозные мембранные фильтры Millipore с диаметром пор 1.2, 0.8, 0.45, 0.22 мкм для того, чтобы устранить влияние механических примесей (пыли) на светорассеяние. Без предварительного фильтрования графики амплитуды рассеяния света содержали побочные пики в микронной области, отражающие фоновое влияние примесей.

Спектры оптического поглощения водных растворов коллоидного кремнезема регистрировали с помощью спектрофотометра Specord M-40 (Jena, Carl Zeiss, Германия) и UV–3101PC, в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 0.1 см при 20°C. В качестве раствора сравнения всегда использовали водный дистиллят. В результате измерений получали зависимость от длины волны света в диапазоне 200–1000 нм оптической плотности D, определенной как отрицательный логарифм отношения интенсивности падающего I_0 и прошедшего I_t света

$$D = -\lg(I_0/I_t).$$

Измерения радиусов и коэффициентов диффузии коллоидных частиц кремнезема проводили в следующих наборах проб водных растворов: 1) гидротермальный раствор Мутновского месторождения; 2) гидротермальный раствор Паужетского месторождения; 3) пробы водного гидрозоля кремнезема, полученные мембранным концентрированием раствора Мутновского месторождения; 4) пробы фильтрата, полученные на мембранных установках при концентрировании гидротермальных растворов.

Отбор проб исходного гидротермального раствора осуществляли с помощью сепараторов, разделяющих двухфазную пароводяную смесь, поступающую из скважин гидротермальных месторождений. Жидкая фаза смеси, отделенная в сепараторе, представляла собой гидротермальный раствор, который использовали для экспериментальных исследований. Общее содержание c_t кремнезема в растворе высокотемпературного Мутновского месторождения составляло 600–1000 мг/кг, pH 8.5–9.2. Температура пород Паужетского месторождения значительно ниже, чем Мутновского, поэтому среднее содержание кремнезема в растворе не превышало 280–350 мг/кг, pH 7.5–8.2.

Установка для концентрирования гидротермальных растворов включала патроны с керамическими мембранными фильтрами с трубчатыми фильтрующими элементами, концы которых были объединены в коллектор для отвода фильтрата. Трубчатые фильтрующие элементы имели внешнее напыление мембранного слоя, средний диаметр пор которого составлял 0.2 мкм. Концентрирования раствора достигали рециркуляцией, содержание кремнезема в концентратах доводили до 3000–5000 мг/кг.

Таблица 1. Результаты измерений методом ФКС гидротермального раствора скважин Мутновского и Паужетского месторождений после фильтрования через фильтр с диаметром пор 0.22 мкм

№	c_t, мг/кг	$I_{FC} \times 10^{-3}$, Гц	$D \times 10^7$, см^2/с	R_h, нм	R_p, нм
G1	684.4	6.42	2.04	12.0	10.0
G2	684.4	5.17	3.99	7.0	10.0
G3	793.75	14.6	2.41	11.0	10.0
G4	325.1	1.96	1.15	18.0	10.0
G5	937.5	8.48	3.15	8.0	10.0
G6	780.0	636	0.52	47.0	53.0

Обозначения: I_{FC} – интенсивность рассеянного света; D – средний коэффициент диффузии; R_h – средний гидродинамический радиус, рассчитанный программой FlexCor; R_p – максимум распределения по размерам, рассчитанный программой DynaLS; G1, G2, G5 – раствор Мутновского месторождения, скважина 049 (разное время отбора); G3 – раствор Мутновского месторождения, скважина 014; G4 – Паужетское месторождение, скважина 103; G6 – раствор Мутновского месторождения, поликонденсация проходила при 62°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены результаты измерений методом ФКС в пробах гидротермального раствора после фильтрования через мембранный фильтр с диаметром пор 0.22 мкм. На рис. 1, 2 содержатся характерные зависимости амплитуды рассеяния A от логарифма радиуса $\lg R$ частиц кремнезема, полученные в пробах после фильтрования через мембранные фильтры с диаметрами пор d_p = 1.2, 0.8, 0.22 мкм. В пробах раствора G1, G2, G3, G4, G5 поликонденсация ОКК происходила при 20°C, в пробе G6 – при 62°C.

Как следует из данных табл. 1 и рис. 1, в пробах исходного гидротермального раствора, в которых поликоденсация ОКК прошла при 20°C, наблюдался релеевский механизм рассеяния монохроматического лазерного света на сферических частицах кремнезема. По данным различных серий измерений, средние радиусы частиц кремнезема находятся в пределах 5–18 нм. Таким образом, выполнялось условие релеевского рассеяния света, и размеры большей части коллоидных частиц, рассеивающих свет, удовлетворяют условию:

$$R < \lambda/20 = 31.7 \text{ нм}.$$

Для случая малых частиц, когда выполняется условие $R \ll \lambda$, связь между интенсивностью I_0 падающего света и интенсивностью света I_s, рассеянного под углом 90° по направлению к падающему излучению, задается уравнением Релея:

$$I_s = kn v_p^2 I_0/\lambda^4. \quad (5)$$

Здесь k – коэффициент, зависящий от оптических свойств дисперсной фазы и дисперсионной среды; n – концентрация частиц, м$^{-3}$; v_p – объем частицы, $v_p = (4\pi R^3/3)$. Таким образом, интенсивность рассеянного света для малых частиц пропорциональна радиусу частиц в шестой степени.

Из уравнения (4) следует, что массовая концентрация коллоидного кремнезема c_{cs}, равная разности общего содержания кремнезема c_t и концентрации ортокремниевой кислоты c_s, может быть выражена через данные по светорассеянию:

$$c_{cs} = bI_s/R_{cp}^3, \quad (6)$$

$$I_s = (1/b)c_{cs}R_{cp}^3, \quad (7)$$

где b – коэффициент пропорциональности, R_{cp}^3 – среднее значение куба радиуса частиц. В качестве R_{cp} по табл. 1 принято значение R_h. Значения b^{-1} были в достаточно узком диапазоне b^{-1} = 0.00911–0.01221 Гц/(мг нм^3), что дополнительно подтверждает релеевский механизм рассеяния на основной доле частиц.

Средний радиус частиц в пробе G6 достигал значений 47–53 нм (табл. 1), что соответствует более высокой температуре нуклеации и поликонденсации ОКК по сравнению с пробами G1–G5. Интенсивность рассеянного света в этой пробе гораздо выше, чем в пробах G1–G5. Для пробы G6 условие релеевского рассеяния света не выполнялось. Интенсивность рассеянного света в пробе G6 в 636/4.72 = 134.7 раза больше, чем в пробе раствора с той же концентрацией и температурой поликонденсации 20°C. Отношение средних гидродинамических радиусов R_h в таких пробах 47/5 = 9.4, отношение интенсивностей можно представить как отношение радиусов в степени 2.2: $9.4^{2.2}$ = 134.7.

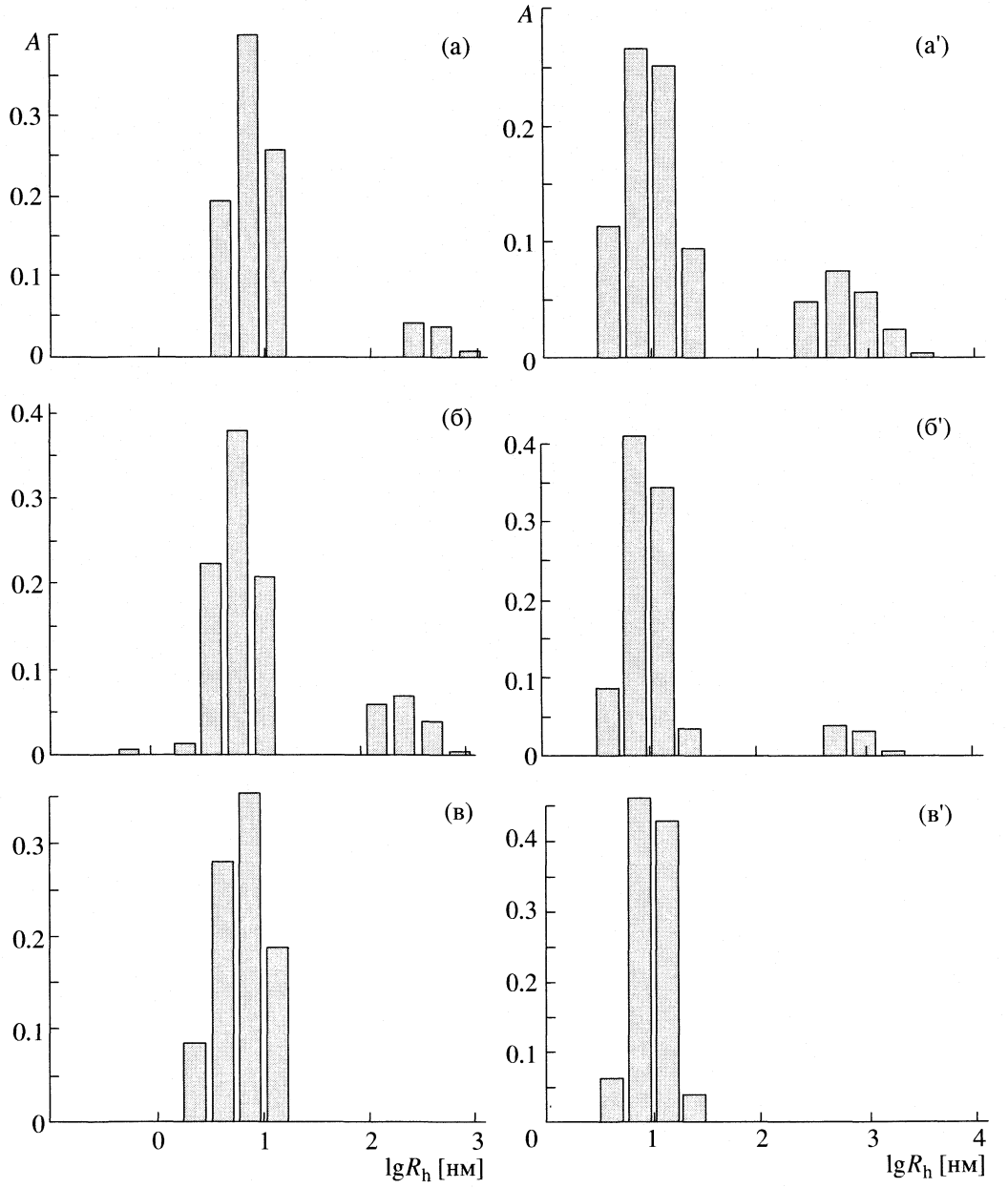


Рис. 1. Амплитуда рассеяния в пробе раствора G2, предварительно отфильтрованной фильтрами с диаметрами пор d_p = 1.2 (а – а'''), 0.8 (б – б'') и 0.22 мкм (в – в''').

Средние радиусы частиц в концентратах гидротермального раствора, полученных мембранным методом, значительно больше, чем в исходном природном растворе: R_p = 64–137 нм. Отношение λ/R находится в пределах 9.89–4.62, и условие релеевского рассеяния в данном случае также не выполнялось. В табл. 2 приведены средние радиусы частиц кремнезема в концентратах.

На рис. 3 представлены графики амплитуды рассеяния для исходного гидротермального раствора, для фильтрата и концентрата, полученных на мембранной установке из исходного раствора. Как видно, распределение по размерам и средний радиус частиц в фильтрате мало отличаются от полученных для исходного раствора. В концентрате значительно увеличивается средний размер частиц, при этом распределение частиц по размерам относительно более узкое, чем в исходном растворе и в фильтрате. Таким образом, при мембранном концентрировании снижается полидисперсность исходного гидротермального раствора, гидрозоль становится более монодисперсным.

Измерения методом ФКС проводили в пробах гидротермального раствора при разных pH водной среды, в которой происходило формирование коллоидных частиц. Пробы раствора подвергали

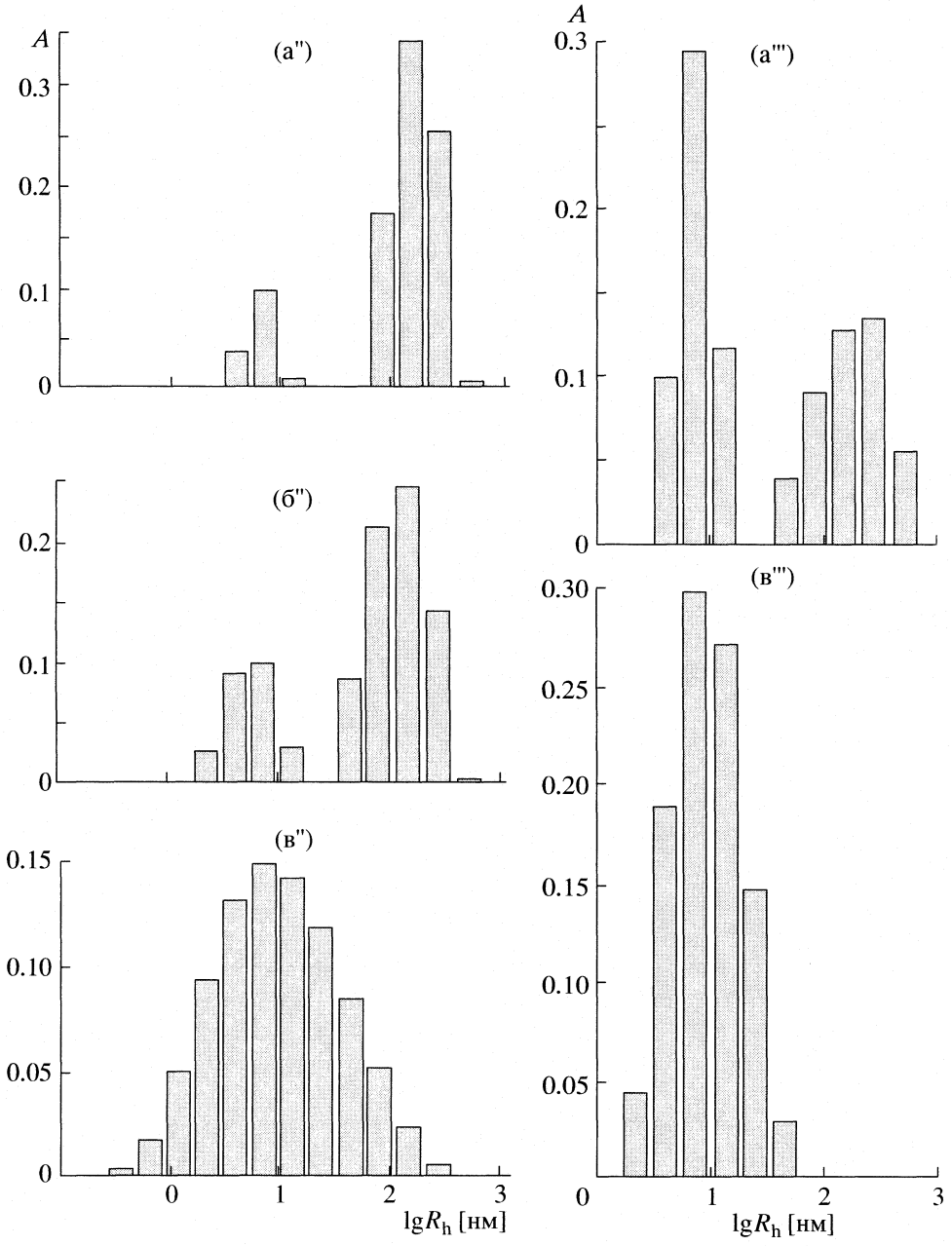


Рис. 1. Окончание.

нагреву в термостате при 96°C в течение 4 ч для растворения коллоидного кремнезема, затем быстро охлаждали до 20°C и подкисляли соляной кислотой для достижения пониженного pH. В этом случае нуклеация и поликонденсация ОКК проходили при пониженных значениях pH. Для создания среды с повышенным значением pH пробы гидротермального раствора после нагрева и охлаждения подщелачивали натриевой щелочью.

Результаты измерений методом ФКС в пробах раствора, имевших пониженные и повышенные по сравнению с исходным значения pH, приведены в табл. 3. Снижение pH приводило к уменьшению конечных размеров частиц: радиусы R_h и R_p имели меньшие значения по сравнению с полученными для исходного раствора. Графики амплитуды рассеяния света имели тенденцию сдвига влево – в область меньших значений $\lg R$. Уменьшение средних размеров частиц со снижением pH можно объяснить тем, что в исходном растворе нуклеация и поликонденсация проходили при медленном охлаждении раствора до 20°C. Таким образом, снижение pH компенсировалось более высокой скоростью нуклеации.

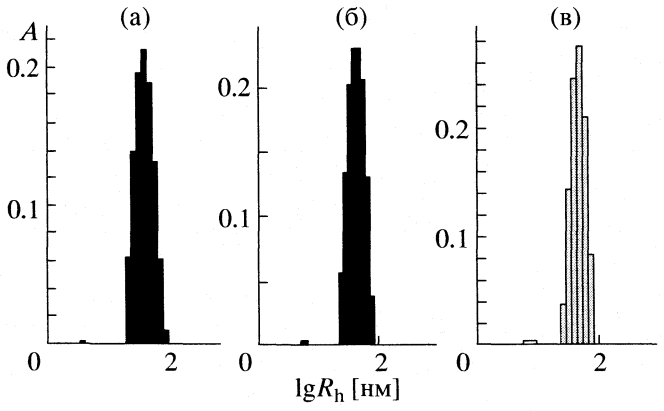


Рис. 2. Амплитуда рассеяния в пробе раствора G6 без фильтра (а) и после фильтра с диаметрами пор d_p = = 0.45 (б) и 0.22 мкм (в).

Подщелачивание приводило к появлению на графиках амплитуды рассеяния фоновых пиков с размерами частиц, соответствующих широкой надмикронной области. Пики появлялись на графиках амплитуды рассеяния даже после пропускания раствора через фильтр с диаметром пор 0.22 мкм (табл. 3). Относительная площадь таких фоновых пиков была достаточно велика, следствием чего было возрастание значений R_h и R_p. Появление фона можно объяснить коагуляцией мелких частиц в щелочной среде после пропускания раствора через поры мембранного фильтра.

Спектры оптического поглощения были получены в следующем наборе проб гидротермальных растворов: 1) исходный раствор Мутновского месторождения; 2) исходный раствор Паужетского месторождения; 3) водные гидрозоли кремнезема и фильтраты, полученные мембранным концентрированием раствора Мутновского месторождения; 4) растворы Мутновского месторождения, в которых поликонденсация ортокремниевой кислоты прошла при пониженных и повышенных pH.

Характерные зависимости оптической плотности D от длины волны показаны на рис. 4. Значения D имели тенденцию к общему уменьшению с ростом длины волны в диапазоне 200–700 нм, в котором при этом наблюдались локальные максимумы. В диапазоне длин волн 700–900 нм происходил медленный рост значений D с увеличением длины волны.

В спектрах оптического поглощения растворов с нанодисперсным кремнеземом в диапазоне 200–700 нм были зафиксированы три полосы (локальные максимумы): при λ_{max} = 220–230, 252–259 и 285–300 нм. Наиболее отчетливо был различим первый максимум в районе λ_{max} = 220–230 нм. Этот максимум присутствовал и в спектрах исходных гидротермальных растворов Мутновского и Паужетского месторождений, и в спектрах фильтратов и концентратов, полученных на мембранной установке, а также в спектрах растворов с измененным pH после подкисления и подщелачивания. Разбавление растворов тридистиллированной водой приводило к пропорциональному снижению интенсивности полос при полном сохранении формы спектра.

На рис. 4а представлен спектр оптического поглощения исходного раствора Мутновского месторождения. Положения локальных максимумов характеризуются значениями λ_{max} = 257, 258, 300 нм. Максимумы в спектре оптического поглощения исходного раствора Паужетского месторождения занимают положения λ_{max} = 224.3, 251,

Таблица 2. Результаты измерений методом ФКС в пробах водного гидрозоля кремнезема и фильтрата, полученных мембранным концентрированием гидротермального раствора

c_t, мг/кг	d_p, мкм	$I_{FC} \times 10^{-3}$, Гц	R_h, нм	R_p, нм
2026.0 (К1)	0.45	23.9	58	4(0.06) + 64(0.9) + фон(0.04)
5400.0 (К2)	0.45	245	72	5(0.02) + 79(0.98)
878.0 (К3)	0.45	24.76	61	8(0.2) + 91(0.6) + фон(0.2)
2187.5 (К4)	0.45	205.88	83	75(0.9) + фон(0.1)
578.1 (Ф1)	0.22	4.63	10	8
312.5 (Ф2)	0.22	3.53	11	10

Обозначения: d_p – диаметр пор фильтра, К – пробы концентрата, Ф – пробы фильтрата. Второе значение R_p соответствует наличию второго максимума в зависимости амплитуды рассеяния света от радиуса частиц, в скобках указана относительная площадь пика.

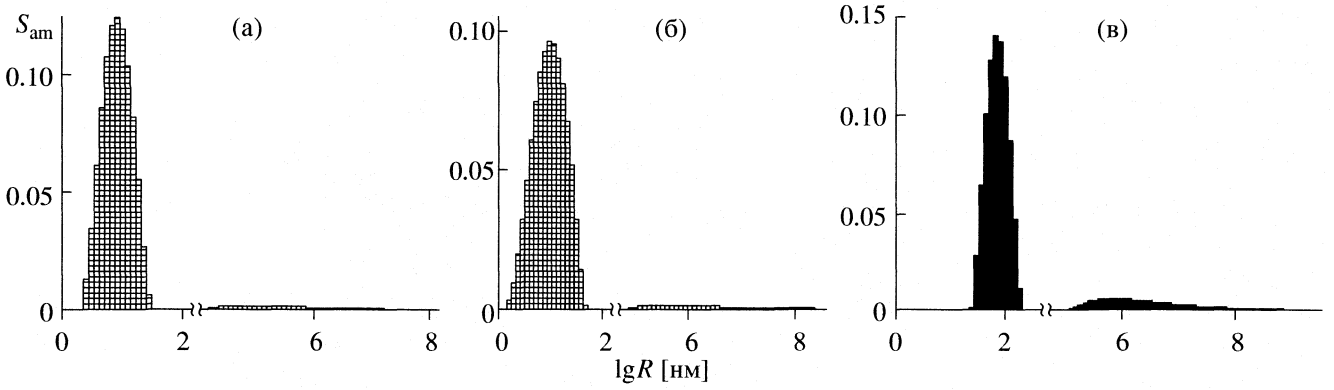


Рис. 3. Амплитуда рассеяния света в пробах гидротермального раствора; а – исходный раствор, R_p = 9 нм, d_p = 0.22 мкм; б – фильтрат, R_p = 10 нм, d_p = 0.22 мкм; в – концентрат, R_p = 75 нм, d_p = 0.45 мкм.

285.8 нм (рис. 4б). В двух пробах золей, полученных мембранным концентрированием, локальные максимумы наблюдались при λ_{max} = 225, 252.6, 294 нм (рис. 4в) и λ_{max} = 222, 253, 297 нм (рис. 4г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для динамического рассеяния монохроматического лазерного света с длиной волны 633 нм на наночастицах кремнезема в исходных гидротер-

Таблица 3. Результаты измерения радиусов коллоидных частиц, сформировавшихся в гидротермальном растворе при разных pH

pH	Фильтр	$I_s \times 10^{-3}$, Гц	R_h, нм	R_p, нм
9.05 (ИР)	0.45	4.38	9	9
	0.22	4.47	10	9
9.14 (МО)	0.45	4.31	9	9
	0.22	4.65	9	7
8.32 (БО)	0.45	2.84	12	7(0.9) + фон(0.1)
	0.22	2.27	8	7
7.94 (К)	0.45	2.60	70	5(0.6) + 118(0.04) + фон(0.36)
	0.22	2.15	4	6
7.20 (К)	0.45	2.64	7	7(0.9) + фон(0.1)
	0.22	2.27	9	6
6.54 (К)	0.45	3.29	9	9(0.9) + 118(0.06) + фон(0.04)
	0.22	2.94	8	6(0.9) + фон(0.1)
5.57 (К)	0.45	2.77	9	7(0.9) + 176(0.03) + фон(0.08)
	0.22	2.64	7	9(0.97) + фон(0.03)
4.96 (К)	0.45	2.36	15	9(0.8) + 144(0.15) + фон(0.05)
	0.22	1.65	7	7
9.63 (Щ)	0.45	4.34	13	8(0.7) + 157(0.1) + фон(0.2)
	0.22	4.03	9	8(0.9) + фон(0.1)
10.65 (Щ)	0.45	2.15	47	7(0.6) + 205(0.1) + фон(0.3)
	0.22	2.06	22	8(0.7) + фон(0.3)

Обозначения: ИР – исходный гидротермальный раствор; МО – нагрев в течение 4 ч при 96°C, затем медленное охлаждение на воздухе при комнатной температуре; БО – нагрев в течение 4 ч при 96°C, затем быстрое охлаждение в теплообменнике в течение 4 мин; К – пробы, в которых провели подкисление; Щ – пробы, в которых провели подщелачивание.

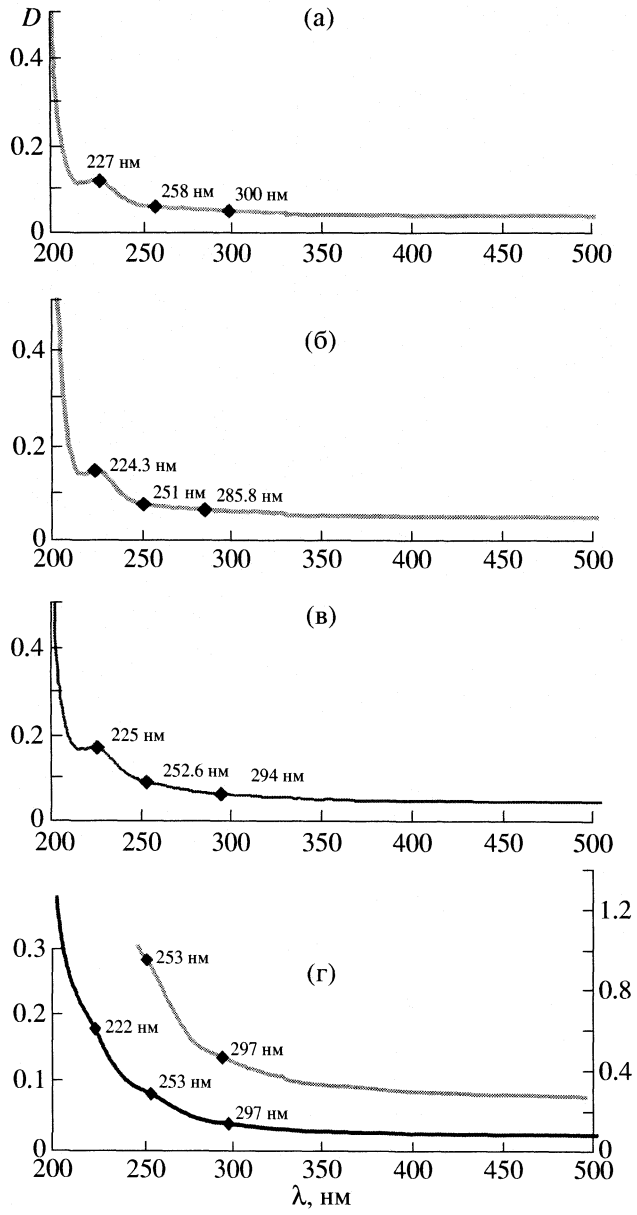


Рис. 4. Спектры оптического поглощения водных растворов коллоидного кремнезема;
а – исходный раствор Мутновского месторождения; б – исходный раствор Паужетского месторождения; в – золь, полученный мембранным концентрированием (проба К1, табл. 2); г – золь, полученный мембранным концентрированием (проба К2, табл. 2).

мальных растворах, нуклеация и поликонденсация кремнекислоты в которых прошли при низких температурах, характерен релеевский режим. Основная доля частиц кремнезема имеет радиусы в пределах от 1.0 до 50.0 нм при среднем радиусе 8–12 нм. Количество частиц с радиусами свыше 100.0–300.0 нм относительно мало. Однако, так как масса частицы пропорциональна третьей степени радиуса, при относительно небольшом количестве крупные частицы с радиусами 100–300 нм могут содержать значительную часть коллоидного кремнезема.

В растворах, для которых нуклеация и поликонденсация развивались при высокой температуре и средний радиус частиц кремнезема достигает 40–60 нм, условие релеевского рассеяния не выполняется.

В водных гидрозолях, полученных мембранным концентрированием, механизм рассеяния света также становится нерелеевским. Средние радиусы частиц достигают значений 64–137 нм. При мембранном концентрировании снижается полидисперсность исходного гидротермального раствора, гидрозоль становится более монодисперсным. В фильтратах средний радиус частиц мало отличается от исходного раствора.

Снижение pH приводило к уменьшению конечных размеров частиц: радиусы R_h и R_p имели меньшие значения по сравнению с исходным раствором. Графики амплитуды рассеяния света имели тенденцию сдвига влево – в область меньших значений $\lg R$. Подщелачивание приводило к коагуляции мелких частиц и появлению на графиках амплитуды рассеяния фоновых пиков с размерами частиц, соответствующих широкой надмикронной области, и к увеличению значений R_h и R_p.

По данным спектрофотометрии, локальные максимумы на графиках оптической плотности $D(\lambda)$ во всех рассмотренных типах гидротермальных растворов, содержащих нанодисперсный кремнезем, независимо от размера наночастиц и их концентрации, приходятся на диапазон 220–300 нм. Высота максимумов имеет тенденцию уменьшаться с разбавлением раствора и повышаться при увеличении концентрации кремнезема.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Потапов В.В.* // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 1. С. 77.
2. *Журавлев Л.Т., Потапов В.В.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1272.
3. *Ревина А.А., Потапов В.В., Зеленков В.Н.* Матер. 3 Рос. семинара "Наночастицы в природе. Нанотехнологии в приложении к биологическим системам", 7 июня 2005 г., Москва. М.: РАЕН, 2005. С. 130.
4. *Marshall W.L.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. V. 44. P. 907.
5. *Makato T.* Dispersed systems. Wienheim: Wiley – VCH, 1999. 318 p.
6. Спектроскопия оптического пути смешения и корреляция фотонов / Под ред. Г. Камминса и Э.Р. Пайка // Пер. с англ. под ред. Ф.В. Бункина. М.: Мир, 1978. 584 с.
7. *Yudin I.K., Anisimov M.A., Kosov V.I. et al.* // Int. J. Thermophys. 1997. V. 18. P. 1237.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1145–1150

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.543.544

АДСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛ ТЕТРАМЕТИЛСИЛАНА НА ПОВЕРХНОСТИ БАЗИСНОЙ ГРАНИ ГРАФИТА

© 2008 г. С. Н. Яшкин

ГОУ ВПО "Самарский государственный технический университет"

E-mail: physchem@samgtu.ru

Поступила в редакцию 18.02.2007 г.

Экспериментально и методами молекулярной статистики впервые определены термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) молекулы тетраметилсилана (ТМС) на поверхности графитированной термической сажи (ГТС). В рамках атом-атомного приближения полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции рассчитаны параметры потенциальной функции парного межмолекулярного взаимодействия ($\varphi(r)$) атомов Si с атомами С базисной грани графита. На примере изоструктурных молекул ТМС и неопентана проведен сравнительный анализ вкладов атомов Si и С в ТХА при неспецифической адсорбции молекул ТМС и неопентана на плоской поверхности ГТС.

Полуэмпирическая молекулярно-статистическая теория адсорбции (ПМСТА) занимает лидирующее положение среди известных теоретических методов предсказания хроматографических свойств большой группы химических соединений на адсорбентах разного типа – графитированной термической саже (ГТС) [1], цеолитах [2, 3]. Наибольшее развитие молекулярно-статистические расчеты получили для системы ГТС – углеводороды и их производные. Главная причина развития и совершенствования ПМСТА на базисной грани графита – адсорбция на его поверхности чрезвычайно чувствительна к молекулярной структуре соединений, что позволяет разделять близкие по свойствам геометрические изомеры [4]. Это было с успехом использовано А.В. Киселевым и его школой при создании хроматоструктурного метода определения геометрического строения свободных молекул (хроматоскопия) [5, 6].

Центральное место в ПМСТА занимает корректное определение и адекватное использование необходимого набора параметров потенциальной функции парного межмолекулярного взаимодействия атомов в адсорбирующейся молекуле с атомами углерода базисной грани графита (ААП). К настоящему времени определены параметры ААП для атомов углерода в основных гибридных состояниях [1]; атомов азота и кислорода в молекулах ароматических гетероциклов [7–9], аминов и спиртов алифатического [10, 11], каркасного [11, 12] и ароматического [13] строения, кетонов и простых эфиров [14, 15]; атомов галогенов в галогенпроизводных углеводородов [16–18]; входящих в состав некоторых элементоорганических соединений атомов серы и селена [9]; атомов благородных газов (Ne, Ar, Kr и Xe) [1]; изотопов водорода (H и D) [1], а также большой набор поправочных множителей в параметры ААП, учитывающих различные внутримолекулярные взаимодействия в молекулах адсорбатов [7, 8, 19–21]. Вместе с тем в литературе полностью отсутствуют сведения о параметрах ААП для таких атомов, как кремний, фосфор, мышьяк, теллур, иод и др., что значительно тормозит развитие ПМСТА применительно к органическим соединениям, содержащим указанные элементы.

Цель данной работы – экспериментальное исследование ТХА выбранной в качестве опорной молекулы ТМС на поверхности ГТС и теоретическое определение параметров ААП атома Si с атомами С базисной грани графита для последующего использования в молекулярно-статистических расчетах ТХА других кремнийсодержащих органических соединений на поверхности графита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальное определение ТХА для молекулы ТМС осуществляли в условиях газовой хроматографии на хроматографе "Цвет-100" в изотермическом режиме с пламенно-ионизационным детектором. Применяли стеклянную микронасадочную колонку размером 0.7 м × 1 мм, заполненную обработанной водородом ГТС марки Carbopak C HT, с диаметром частиц сажи 0.18–0.25 мм, массой 0.489 г и удельной поверхностью 10 м^2/г ("Supelco"). Газ-носитель – азот. Хроматографические измерения проводили в условиях, близких к нулевому заполнению поверхности (необходимое условие равенства удельного удерживаемого объема $V_{A,1}$ константе адсорбционного равновесия $K_{1,c}$ – константе Генри), для достижения которых

Таблица 1. Критические параметры и экспериментальные значения основных ТХА молекул ТМС ($Si(CH_3)_4$) и неопентана ($C(CH_3)_4$) на поверхности ГТС

Параметр		$Si(CH_3)_4$	$C(CH_3)_4$ [1, 30]
$-A$		10.04	9.65
B		3527.2	3118.0
$K_{1,c}$, см^3/м^2 (353 K)		0.951	0.442
$\bar{q}_{dif,1}$, кДж/моль	опыт	29.3	26.0
	(3)	37.7	34.2
$\Delta(\bar{q}_{dif,1})_{теор.-эксп.}$, кДж/моль		8.4	8.2
$-\Delta(\bar{S}^\circ_{1,c})^s$, Дж/(моль K)	опыт	91.5	88.5
	(4)	108.3	107.4
$T_{кр}$, K		448.64	433.80
$P_{кр}$, бар		28.21	31.97

Обозначения: A и B – параметры уравнения (1).

использовали паровоздушные пробы ТМС, что позволило получить на хроматограммах симметричные пики адсорбата, времена удерживания которого при фиксированной температуре не зависели от количества ТМС в вводимой пробе. Температуру колонки изменяли от 323 до 373 с шагом 5 K; температура испарителя на 15 K превышала соответствующее значение температуры колонки. Погрешность экспериментального определения $V_{A,1}$ составляла не более 5%.

Экспериментальные значения константы Генри $K_{1,c}$ (см^3/м^2) рассчитывали по формуле [22]:

$$K_{1,c} \equiv V_{A,1} = \frac{(t_R - t_M) j F_{P_i,T_a} P_i T_c}{m_A s_{N_2} P_a T_a}, \qquad (1)$$

где t_R – время удерживания адсорбата (мин); t_M – время удерживания несорбирующегося вещества (мин); j – поправка на сжимаемость газа-носителя; P_i – давление газа-носителя на входе в колонку (атм); P_a – атмосферное давление (атм); T_a – комнатная температура (K); T_c – температура колонки (K); F_{P_i,P_a} – объемная скорость газа-носителя при давлении P_i и температуре T_a (см^3/мин); s_{N_2} – величина удельной поверхности адсорбента, измеренная статическим объемным методом по адсорбции азота при температуре 77 K (м^2/г); m_A – масса адсорбента в колонке (г).

Значения мольных дифференциальных теплот ($\bar{q}_{dif,1}$, кДж/моль) и энтропий ($\Delta(\bar{S}^\circ_{1,c})^s$, Дж/(моль K)) адсорбции для исследованных соединений рассчитывали с помощью зависимости $\ln V_{A,1}$ от $1/T$:

$$\ln V_{A,1} = \frac{(\Delta\bar{S}^\circ_{1,c})^s + R}{R} + \frac{\bar{q}_{dif,1}}{RT} \approx A + \frac{B}{T}, \qquad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль K)). Линейный характер зависимости величины $\ln V_{A,1}$ от $1/T$ для исследованной молекулы ТМС может свидетельствовать о постоянстве мольной дифференциальной теплоемкости при переходе из газовой фазы в адсорбированное состояние в рассмотренном температурном интервале ($\Delta\bar{C}_{1,p} = \bar{C}_{адс} - C_{газ,p} = 0$) [23]. Поэтому адсорбированные на ГТС молекулы ТМС можно рассматривать с позиций двумерного идеального газа. Погрешность экспериментального определения величин $\bar{q}_{dif,1}$ и $\Delta(\bar{S}^\circ_{1,c})^s$ составила ±1 кДж/моль и ±4.5 Дж/(моль K) соответственно. Экспериментальные значения ТХА молекулы ТМС и изоструктурной ей молекулы неопентана приведены в табл. 1.

Молекулярно-статистический расчет значений констант Генри проводили с помощью методики, подробно описанной в [1] и неоднократно использованной нами ранее [8, 11, 12]. Необходимые при этом геометрические и электронные параметры молекулы адсорбата в газовой фазе были взяты из [24, 25]. В табл. 2 приведены использованные в работе важнейшие физико-химические характеристики молекул ТМС и неопентана.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Несмотря на практически полное отсутствие сведений по удерживанию кремнийсодержащих соединений на ГТС, отмечен ряд интересных особенностей адсорбции представителей этой груп-

Таблица 2. Значения параметров ААП для атомов Si в молекуле ТМС, C и CH_3-группы в алканах и исходные данные для их расчета

Атом	$\alpha_A \times 10^{30}$, м^3	$-\chi_A \times 10^{36}$, м^3	r_v, нм	$C_1 \times 10^3$	$C_2 \times 10^5$	$B \times 10^5$	q, нм
Si	2.840	29.00	0.210	4.208	7.307	13.596	35.7
CH_3-(алкан)	2.260	23.80	0.200	3.560	6.110	8.540	35.7
C (алкан)	0.960	12.30	0.170	1.386	2.148	1.890	35.7
C (графит) [1]	0.937	10.54	0.214	–	–	–	–

Примечание. Значения C_1, C_2 и B выражены в кДж нм^6/моль, кДж нм^8/моль и кДж/моль соответственно.

пы веществ на плоской поверхности графита. Так, в работе [26] показано, что в отличие от изоструктурных *цис*- и *транс*-изомеров бутена-2, у которых *цис*-изомер удерживается слабее *транс*-изомера, *цис*-изомер 1,2-*бис*(триметилсилил)этена, напротив, характеризуется более высокими временами удерживания по сравнению с *транс*-изомером. Авторами [5] установлено, что *цис*-изомер 1,2-*бис*(триметилсилил)этена ориентируется относительно плоской поверхности ГТС более выгодно, т.е. вследствие больших размеров атома Si звенья молекулы у двойной связи *цис*-изомеров могут расположиться ближе к поверхности сажи в отличие от *транс*-изомеров. Из приведенного примера следует вывод о том, что вследствие значительных различий в величинах ван-дер-ваальсовых радиусов между атомами кремния и углерода (табл. 2) влияние атома Si на адсорбцию соседнего с ним атома углерода будет определяющим. В дальнейшем это будет нами обязательно учтено в аддитивных схемах при оценке вкладов атомов и их группировок в различные термодинамические параметры, в частности теплоту и энтропию адсорбции.

Для количественной оценки вклада атома Si в различные величины ТХА на ГТС в совокупности с молекулой ТМС были рассмотрены ТХА изоструктурной молекулы неопентана (табл. 1). Ранее было показано [27], что адсорбция молекулы неопентана на плоской поверхности графита характеризуется некоторыми интересными особенностями: вследствие высокой симметрии молекулы одна из четырех CH_3-групп оказывается удаленной от поверхности на расстояние, превышающее сумму трех ван-дер-ваальсовых радиусов атома углерода, в результате чего вклад такой удаленной группы в величину $\bar{q}_{\text{dif, 1}}$ стремится к нулю. Данный вывод следует, в частности, из сравнения величин $\bar{q}_{\text{dif, 1}}$ для молекул изобутана (26.4 кДж/моль) и неопентана (26.0 кДж/моль).

Следовательно, основной вклад в теплоту адсорбции молекулы неопентана на ГТС вносят три CH_3-группы, находящиеся в непосредственной близости к поверхности адсорбента (3 × 6 кДж/моль = = 18 кДж/моль), и связанный с ними четвертичный атом углерода (8 кДж/моль) (при этом было принято, что величина $\delta\bar{q}_{\text{dif, 1}}$ (CH_3–) составляет ~6 кДж/моль [1, 28]). Проведенные в настоящей работе расчеты показали, что расстояние от поверхности ГТС до самой удаленной от поверхности CH_3-группы в молекуле ТМС составляет ~0.6 нм, и поэтому ее вкладом в величину $\bar{q}_{\text{dif, 1}}$ так же, как и в случае молекулы неопентана, можно пренебречь. Таким образом, вклад атома Si в теплоту адсорбции молекулы ТМС на поверхности ГТС составляет 11.3 ± 1.0 кДж/моль. Более высокое значение $\delta\bar{q}_{\text{dif, 1}}$ (Si) по сравнению с $\delta\bar{q}_{\text{dif, 1}}$ (C) может быть объяснено повышенными значениями поляризуемости (α_A) и диамагнитной восприимчивости (χ_A) для атома Si по сравнению с атомом C (табл. 2).

В пользу приведенного предположения об экранировании центральным атомом (Si в случае ТМС и C в случае неопентана) удаленной от поверхности CH_3-группы также свидетельствует заметное различие между экспериментальными и рассчитанными величинами $\bar{q}_{\text{dif, 1}}$

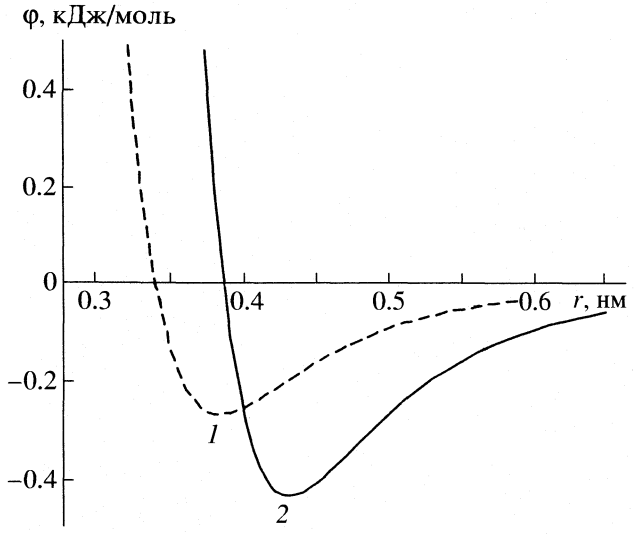
$$\bar{q}_{\text{dif, 1}}(\text{теор.}) = DT_{\text{кр}}/P_{\text{кр}}^{0.5}, \qquad (3)$$

где $T_{\text{кр}}$(K) и $P_{\text{кр}}$(бар) – критические параметры молекулы адсорбата в газовой фазе; D – константа, определяемая свойствами адсорбента (D(графит) = 0.446 кДж бар$^{1/2}$/(моль K)).

Выражение (3), предложенное в работе [29], связывает критические параметры трехмерных газов с начальными (при нулевых заполнениях) теплотами адсорбции. При выводе уравнения (3) рассматривалось взаимодействие адсорбированной молекулы с частицей твердого адсорбента как взаимодействие двух частиц ван-дер-ваальсового газа. В случае адсорбции молекул с линейной или плоской структурой, когда осуществляется контакт всех образующих молекулу атомов с плоской поверхностью графита, наблюдается хорошее согласие между $\bar{q}_{\text{dif, 1}}$ (эксп.) и $\bar{q}_{\text{dif, 1}}$ (теор.), справедливое для всех случаев неспецифического взаимодействия газов и паров с различными адсорбентами [29].

Однако для исследованных в работе молекул ТМС и неопентана значения $\bar{q}_{\text{dif, 1}}$ (теор.) заметно выше $\bar{q}_{\text{dif, 1}}$ (эксп.), что вполне закономерно, поскольку использованные в (3) значения критических параметров учитывают межмолекулярные взаимодействия адсорбата в объеме газовой фазы, в то время как основной вклад в величину $\bar{q}_{\text{dif, 1}}$ (эксп.) вносят только те атомы или атомные группировки, которые находятся в непосредственной близости к поверхности адсорбента. О достаточно высокой точности использованной модели свидетельствует практически полное совпадение величин $\Delta\bar{q}_{\text{dif, 1}}$ (8.4 кДж/моль для ТМС и 8.2 кДж/моль для неопентана). Таким образом, экранирование центральным атомом CH_3-группы не зависит от его химической природы и в случае изоструктурных молекул приводит к уменьшению $\bar{q}_{\text{dif, 1}}$ на одинаковую величину (в нашем случае ≈8.3 кДж/моль).

Проведенный в работе сравнительный анализ величин $\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,\text{c}})^{s}$ (эксп.) для ТМС и неопентана показал, что в пределах погрешности газохроматографического эксперимента эти характеристики сов-



Сопоставление атом-атомных потенциальных функций парного межмолекулярного взаимодействия атомов C(sp^3) (*1*) и Si (*2*) с атомами С базисной грани графита ($\varphi_{A(M)...C(ГТС)}$).

падают. Это свидетельствует об одинаковом числе теряемых изоструктурными молекулами степеней свободы при их переходе из газовой фазы в адсорбированное на ГТС состояние. Интересно отметить, что различие в величинах $\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^{s}$ (эксп.) для молекул *н*-пентана (99.2 э.е.) и неопентана (88.5 э.е.) более значительно вследствие изменения числа возможных контактов молекулы с поверхностью адсорбента. В рамках модели двумерного идеального газа, согласно которой молекула при адсорбции полностью теряет одну поступательную степень свободы, были рассчитаны значения $\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^{s}$ (теор.) по формуле, предложенной А.А. Лопаткиным [23]:

$$\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^{s}\text{ (теор.)} = R\ln(M\bar{T})^{0.5} + 56.95 + R, \qquad (4)$$

где M – молекулярная масса адсорбата (г/моль); $\bar{T}$ – средняя температура исследованного интервала (K); R – универсальная газовая постоянная. Рассчитанные по формуле (4) значения $\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^{s}$ (теор.) приведены в табл. 1 (при $\bar{T}$ = 353 K). Полученные значения $\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^{s}$ (теор.) для молекул ТМС и неопентана оказываются также очень близкими, т.е. замена атома С на атом Si в изученных соединениях практически не оказывает влияния на соответствующие экспериментальные и теоретические величины $\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^{s}$.

Важно отметить, что соотношение $|\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^{s}\text{ (теор.)}| > |\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^{s}\text{ (эксп.)}|$ свидетельствует о неплоском строении адсорбатов и обусловлено сохранением при адсорбции низкочастотного колебания центра масс молекулы, перпендикулярного поверхности. Вклад этого колебания в $\Delta(\bar{S}^{\circ}_{1,c})^{s}$ (эксп.) составляет для рассмотренных соединений ≈18 Дж/(моль K).

Таким образом, в отличие от величины $\bar{q}_{dif,1}$ замена атома С в неопентане на атом Si практически не оказывает влияния на изменение энтропии в системе адсорбат–ГТС, а все различия в адсорбционном поведении молекул ТМС и неопентана обусловлены различием в энергиях взаимодействия $\varphi_{C...C(ГТС)}$ и $\varphi_{Si...C(ГТС)}$, детальное рассмотрение которых возможно в рамках атом-атомного приближения ПМСТА.

С использованием квантовохимических формул Кирквуда–Мюллера [1, 8, 11, 12] в работе были рассчитаны параметры сил притяжения C_1 и C_2 в выражении для потенциальной функции парного межмолекулярного взаимодействия (ААП), выбранного в форме потенциала Бакингема–Корнера [1]:

$$\varphi_{A...C(ГТС)} = -C_1r^{-6} - C_2r^{-8} + B\exp(-qr). \qquad (5)$$

Необходимое в расчете параметров ААП для атома Si в молекуле ТМС значение атомной поляризуемости (α_{Si}) было определено из экспериментальной величины для молекулы ТМС (α_{TMC}) по следующей аддитивной схеме: $\alpha_{Si} = \alpha_{TMC} - \alpha_C - 4\alpha_{CH_3}$. Аналогично было рассчитано значение диамагнитной восприимчивости χ_{Si}. Полученные значения α_{Si} и χ_{Si}, а также параметры C_1 и C_2 приведены в табл. 2.

Поскольку формулы Кирквуда–Мюллера дают несколько завышенные результаты при расчете параметров C_1 и C_2, полученные значения уточняют с помощью специальных поправок [1]. Кроме того, возникает трудность с объективным заданием равновесного расстояния $r_{0(A...C(ГТС))}$, необходимого при расчете параметра сил отталкивания B, которое не всегда равно сумме эффективных ван-дер-ваальсовых радиусов атома в адсорбирующейся молекуле и атома углерода в решетке графита. Таким образом, для получения необходимого набора параметров ААП при точно известной геометрии молекул в газовой фазе необходимо введение двух поправок: на приближенный характер формул Кирквуда–Мюллера (параметры C_1 и C_2) и определение величины $r_{0(A...C(ГТС))}$ (параметр B). В настоящей работе был использован метод [12], в котором фиксируются значения параметров C_1 и C_2, а значения $r_{0(A...C(ГТС))}$ варьируют до полного совпадения экспериментальных и рассчитанных молекулярно-статистическим методом констант Генри ($K_{1,c}$).

В табл. 3 представлены определенные в широком интервале температур экспериментальные и рассчитанные молекулярно-статистическим методом при различных величинах $r_{0(Si...C(ГТС))}$ значения

Таблица 3. Значения $\ln K_{1,c}$ ($K_{1,c}$, см^3/м^2) и $\bar{q}_{dif,1}$ (кДж/моль), рассчитанные в исследованном температурном интервале при различных значениях $r_{0(Si\cdots C(ГТС))}$

r_0, нм	$\ln K_{1,c}$											$\bar{q}_{dif,1}$
	323 K	328 K	333 K	338 K	343 K	348 K	353 K	358 K	363 K	368 K	373 K	
0.350	0.990	0.820	0.665	0.496	0.341	0.191	0.046	−0.094	−0.231	−0.363	−0.492	29.7
0.360	0.984	0.814	0.649	0.490	0.335	0.186	0.041	−0.099	−0.236	−0.369	−0.498	29.7
0.370	0.976	0.806	0.642	0.483	0.328	0.179	0.034	−0.106	−0.243	−0.375	−0.504	29.7
0.380	0.967	0.797	0.633	0.474	0.320	0.170	0.026	−0.114	−0.250	−0.383	−0.512	29.6
0.390	0.956	0.786	0.622	0.463	0.310	0.160	0.016	−0.124	−0.260	−0.392	−0.521	29.6
0.400	0.942	0.773	0.609	0.451	0.297	0.148	0.004	−0.136	−0.272	−0.404	−0.532	29.6
0.410	0.926	0.757	0.593	0.435	0.282	0.133	−0.010	−0.150	−0.286	−0.418	−0.546	29.5
0.420	0.905	0.737	0.574	0.416	0.263	0.115	−0.028	−0.167	−0.303	−0.434	−0.562	29.4
0.430	0.881	0.713	0.550	0.393	0.240	0.093	−0.050	−0.189	−0.324	−0.455	−0.582	29.3
0.440	0.851	0.684	0.522	0.365	0.213	0.066	−0.076	−0.215	−0.349	−0.480	−0.607	29.2
0.450	0.814	0.648	0.487	0.331	0.179	0.033	−0.108	−0.246	−0.380	−0.510	−0.637	29.1
Опыт	0.875	0.708	0.547	0.391	0.239	0.092	−0.050	−0.190	−0.325	−0.457	−0.585	29.3

констант Генри и теплот адсорбции. Из полученных данных видно, что наилучшее согласование между теоретическими и экспериментальными величинами $\ln K_{1,c}$ и $\bar{q}_{dif,1}$ достигается при значении $r_{0(Si\ldots C(ГТС))}$ = 0.43 нм. Необходимо отметить, что определенное этим методом значение $r_{0(Si\ldots C(ГТС))}$ хорошо согласуется с полученным путем суммирования ван-дер-ваальсовых радиусов Si (r_v = 0.21 нм) и C в решетке графита (r_v = 0.214 нм): $r^*_{0(Si\ldots C(ГТС))}$ = $= r_{v(Si)} + r_{v(C(ГТС)} = 0.21 + 0.214 = 0.414$ нм. На рисунке представлена кривая рассчитанной для системы Si(ТМС)–графит атом-атомной потенциальной функции парного межмолекулярного взаимодействия с аналогичной кривой для системы С(алкан)–графит. Видно, что соответствующая кривая для системы Si(ТМС)–графит характеризуется более глубоким минимумом, смещенным в сторону бóльших межатомных расстояний по сравнению с кривой для системы С(алкан)–графит. Полученный результат свидетельствует о большем адсорбционном потенциале атома Si по сравнению с атомом С в алканах, что и является основной причиной более высоких значений $K_{1,c}$ и $\bar{q}_{dif,1}$ для молекулы ТМС, чем для изоструктурной ей молекулы неопентана.

В заключение необходимо отметить, что определенные в данной работе параметры ААП атома Si имеют большие перспективы дальнейшего использования в предсказании адсорбционных свойств других кремнийорганических соединений на графитоподобных адсорбентах. Можно предположить, что в отличие от атома С, параметры ААП которого сильно зависят от валентного состояния и окружения в молекуле, атом Si в различных органических соединениях будет характеризоваться небольшим набором параметров ААП (вероятнее всего, одним), поскольку для него, например, неизвестны такие характерные для углерода типы гибридизации. Причина столь "скромных" валентных возможностей кремния заключается в том, что значение соответствующего резонансного интеграла для Si примерно вдвое меньше, чем для С. Это приводит к отсутствию у него соединений с кратными связями Si=C и Si≡C. Таким образом, атом Si в кремнийорганических соединениях способен к образованию только sp^3-гибридизованных атомных орбиталей. Однако утверждение о заведомо небольшом наборе параметров ААП для Si в настоящий момент может рассматриваться лишь на уровне рабочей гипотезы и требует дальнейшего детального изучения.

Автор выражает искреннюю признательность Д.А. Светлову и Д.А. Неретину за помощь в проведении газохроматографического эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
2. *Kiselev A.V., Lopatkin A.A., Shulga A.A.* // Zeolites. 1985. V. 5. P. 261.
3. *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1982. 344 с.
4. *Ларионов О.Г., Белякова Л.Д., Буряк А.К., Татаурова О.Г.* // 100 лет хроматографии. М.: Наука, 2003. С. 439.
5. *Киселев А.В., Яшин Я.И.* Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979. 288 с.

6. *Киселев А.В.* Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1982. С. 180–213.
7. *Киселев А.В., Дементьева Л.А.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 8. С. 1951.
8. *Яшкин С.Н., Светлов Д.А., Буряк А.К.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. Т. 52. № 2. С. 329.
9. *Даллакян П.Б.* Связь структуры некоторых гетероциклических соединений с их адсорбцией на графитированной термической саже: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, Хим. ф-т, 1986. 149 с.
10. *Киселев А.В., Маркосян Д.Л.* // Арм. хим. журн. 1985. Т. 38. № 1. С. 29.
11. *Яшкин С.Н., Григорьева О.Б., Буряк А.К.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. Т. 50. № 6. С. 939.
12. *Яшкин С.Н., Курбатова С.В., Петрова Е.И., Буряк А.К.* // Там же. 2001. Т. 50. № 5. С. 787.
13. *Бобылева М.С., Дементьева Л.А., Киселев А.В., Куликов Н.С.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 6. С. 1390.
14. *Kiselev A.V., Markosyan D.L.* // Chromatographia. 1983. V. 17. № 10. P. 526.
15. *Киселев А.В., Маркосян Д.Л.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2586.
16. *Пошкус Д.П., Буряк А.К.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. Т. 35. № 2. С. 223.
17. *Буряк А.К., Пошкус Д.П.* // Там же. 1989. Т. 38. № 1. С. 12.
18. *Буряк А.К., Даллакян П.В., Киселев А.В.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 2. С. 350.
19. *Буряк А.К.* // Успехи химии. 2002. Т. 45. № 8. С. 788.
20. *Архипова Е.Ю.* Молекулярно-статистический расчет констант Генри при адсорбции на графитированной термической саже полициклических углеводородов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, Хим. ф-т, 1988. 132 с.
21. *Буряк А.К.* // Изв. АН. Сер. хим. 2000. Т. 49. № 4. С. 681.
22. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990. 318 с.
23. *Лопаткин А.А.* // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 3. С. 85.
24. *Campanelli A.R., Domenicano A., Hargittai I.* // Struct. Chem. 2000. V. 11. P. 155.
25. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by D.R. Lide. 85th ed. N.Y. etc.: John Wiley & Sons, 2004. 2712 p.
26. *Bortnikov G.N., Vyasankin N.S., Kiselev A.V., Yashin Ya.I.* // Chromatographia. 1971. V. 4. № 1. P. 14.
27. *Долгоносов А.М.* // Докл. АН. 1998. Т. 358. № 3. С. 355.
28. *Давыдов В.Я., Калашникова Е.В., Карнацевич В.Л., Лопатин М.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 712.
29. *Березин Г.И.* // Докл. АН. 1974. Т. 217. № 4. С. 843.
30. *Лопаткин А.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 916.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1151–1155

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 536.7:543.544

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ОБРАТИМОГО ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗОВОГО РАСТВОРА В МНОГОСТУПЕНЧАТОМ КАСКАДЕ

© 2008 г. В. П. Чижков, В. Н. Бойцов

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

E-mail: boysoft@orc.ru

Поступила в редакцию 13.02.2007 г.

С привлечением модели идеального каскада, состоящего из двух равноценных секций и ряда ступеней равновесного (квазистатического) разделения компонентов идеального газового раствора, проведен термодинамический анализ процесса разделения, осуществляемого в каскаде при постоянных температуре и давлении. Дана оценка суммарной полезной работы разделения каскада и наименьшей энергии, которую необходимо затратить в гипотетическом обратимом процессе разделения компонентов эквимолярной бинарной смеси.

В [1, 2] рассматриваются два способа оценки работы разделения. Один из обсуждаемых способов основывается на представлении о разделительном потенциале и находит применение в изотопной технологии для сравнения эффективности различных методов разделения [1–5]. Термодинамическая интерпретация такого подхода дана в [6, 7]. Оцениваемая в [6, 7] работа разделения симметричного каскада следует из уравнения

$$W_{T,K} = (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0)\frac{RT}{4}\frac{\tilde{\alpha}^{1/2}-1}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1}\ln\tilde{\alpha}^{1/2},$$

где $\tilde{A}_0$ и $\tilde{B}_0$ – количество молей компонентов A и B в исходной смеси ($\tilde{A}_0 = \tilde{B}_0$), R – газовая постоянная, T – абсолютная температура и $\tilde{\alpha}$ – коэффициент разделения каскада [6, 7]. В другом способе, основанном на так называемой энтропийной оценке полезной работы [2], в качестве меры работы разделения используется изменение энтропии смеси [1]. Развитию и термодинамической интерпретации такого подхода посвящена настоящая работа.

Термодинамический эффект разделения заключается в изменении (уменьшении) энтропии смешения компонентов разделяемой смеси [4, 8–10]. Гипотетическая модель ступени равновесного разделения компонентов идеального газового раствора, соответствующая этому изменению энтропии смеси, аналогична рассмотренной в [11] и отличается от варианта, предложенного в [6], лишь тем, что в ней фракции выделяются при давлении, равном давлению исходной смеси [10, 12–15]. Изменение энтропии смеси следует с учетом [1, 9] и поданным [6, 8] из уравнений

$$\Delta S_{\text{см},\alpha} = R\left[A_0\ln\frac{A_0}{A_0+B_0} + B_0\ln\frac{B_0}{A_0+B_0} - A_1\ln\frac{A_1}{A_1+B_1} - B_1\ln\frac{B_1}{A_1+B_1} - A_2\ln\frac{A_2}{A_2+B_2} - B_2\ln\frac{B_2}{A_2+B_2}\right] = R\left\{B_0\left[\frac{B_1}{B_0}\ln\frac{B_1/B_0}{\theta} + \frac{B_2}{B_0}\ln\frac{B_2/B_0}{1-\theta}\right] + A_0\left[\frac{A_1}{A_0}\ln\frac{A_1/A_0}{\theta} + \frac{A_2}{A_0}\ln\frac{A_2/A_0}{1-\theta}\right]\right\},$$

где A_0 и B_0 – количества молей компонентов A и B в смеси, поступающей на ступень, A_1 и B_1 – количества молей компонентов в одной фракции, A_2 и B_2 – в другой и θ – степень деления фракций, определяемая из уравнений

$$\theta = \frac{A_1+B_1}{A_0+B_0}, \quad 1-\theta = \frac{A_2+B_2}{A_0+B_0}.$$

Элементарный эффект разделения характеризуется коэффициентом разделения α и эффективным коэффициентом разделения β, которые следуют из соотношений

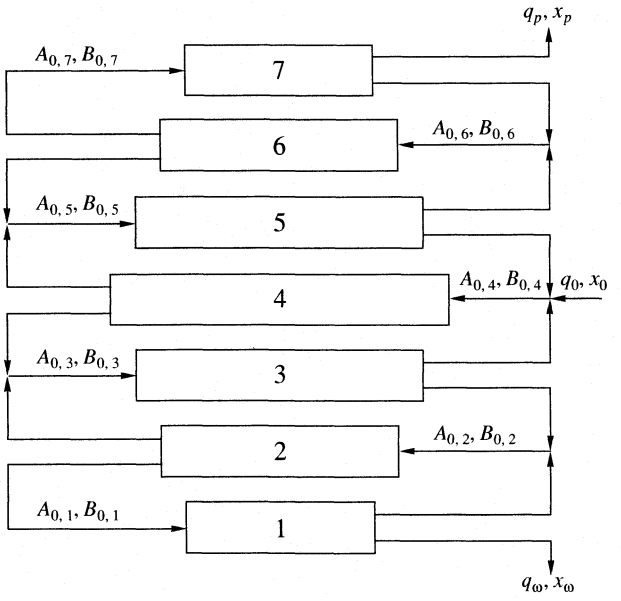
$$\alpha = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}\Big/\frac{1-B_1/B_0}{1-A_1/A_0} = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2}, \quad \beta = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}.$$

Отсюда

$$B_1/B_0 = (\alpha-\beta)/(\alpha-1), \quad B_2/B_0 = (\beta-1)/(\alpha-1),$$

$$A_1/A_0 = (\alpha-\beta)/[\beta(\alpha-1)],$$

$$A_2/A_0 = \alpha(\beta-1)/[\beta(\alpha-1)],$$



Каскад слабого разделения ($N_{конц} = 4$, $N = 7$, $\beta = \alpha^{1/2}$, $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$).

$$\theta = \frac{1}{\beta}\frac{A_0 + \beta B_0}{A_0 + B_0}\frac{\alpha - \beta}{\alpha - 1}, \quad 1 - \theta = \frac{1}{\beta}\frac{\beta B_0 + \alpha A_0}{A_0 + B_0}\frac{\beta - 1}{\alpha - 1}.$$

Основным условием построения идеального каскада, в котором концентрации фракций, составляющих питание ступеней, равны [4, 5], является соотношение

$$\beta = \alpha^{1/2}.$$

Это равенство справедливо для любой ступени идеального каскада. При $\beta = \alpha^{1/2}$ получим

$$B_1/B_0 = A_2/A_0 = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$B_2/B_0 = A_1/A_0 = 1/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$\theta = \frac{A_0 + \alpha^{1/2}B_0}{A_0 + B_0}\frac{1}{\alpha^{1/2} + 1},$$

$$1 - \theta = \frac{A_0\alpha^{1/2} + B_0}{A_0 + B_0}\frac{1}{\alpha^{1/2} + 1}.$$

Оценка полезной работы разделения ступени при $A_0 = B_0$ и $\beta = \alpha^{1/2}$ приводит [6, 7] к следующему уравнению:

$$W_T^* = T\Delta S_{см,\alpha} = (A_0 + B_0)RT\times$$

$$\times\left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\frac{2}{\alpha^{1/2} + 1}\right].$$

При $A_0 = B_0 = 1$ и $\alpha \longrightarrow \infty$ имеем $W_T^* \longrightarrow 2RT\ln 2$, т.е. мы приходим к известному результату [14], который получают при полном равновесном разделении и последующем смешении одинаковых количеств идеальных газов в условиях постоянства p и T [12–15]. В общем случае имеем

$$W_{T,N}^* = RT\times$$

$$\times\left\{B_{0,N}\left[\frac{B_{1,N}}{B_{0,N}}\ln\frac{B_{1,N}/B_{0,N}}{\theta_N} + \frac{B_{2,N}}{B_{0,N}}\ln\frac{B_{2,N}/B_{0,N}}{1 - \theta_N}\right] + \right.$$

$$\left. + A_{0,N}\left[\frac{A_{1,N}}{A_{0,N}}\ln\frac{A_{1,N}/A_{0,N}}{\theta_N} + \frac{A_{2,N}}{A_{0,N}}\ln\frac{A_{2,N}/A_{0,N}}{1 - \theta_N}\right]\right\} =$$

$$= RT\left\{B_{0,N}\left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\frac{(A_{0,N} + B_{0,N})\alpha^{1/2}}{A_{0,N} + B_{0,N}\alpha^{1/2}} + \right.\right.$$

$$\left. + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\frac{A_{0,N} + B_{0,N}}{A_{0,N}\alpha^{1/2} + B_{0,N}}\right] +$$

$$+ A_{0,N}\left[\frac{1}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\frac{A_{0,N} + B_{0,N}}{A_{0,N} + B_{0,N}\alpha^{1/2}} + \right.$$

$$\left.\left. + \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1}\ln\frac{(A_{0,N} + B_{0,N})\alpha^{1/2}}{A_{0,N}\alpha^{1/2} + B_{0,N}}\right]\right\},$$

где N – номер ступени идеального каскада.

Рассмотрим в качестве примера изображенный на рисунке каскад, состоящий из семи ступеней равновесного разделения и двух равноценных секций – концентрирования и извлечения [4]. Процесс непрерывного разделения компонентов A и B эквимолярного идеального газового раствора в каскаде интерпретируется [16] как бесконечное множество импульсных вводов q_0 молей исходной смеси с концентрацией $x_0 = 0.5$. На выходе каскада, функционирующего в стационарном режиме, имеем соответственно две фракции: одна – обогащенная компонентом $B(q_p, x_p)$ и другая – обедненная компонентом $B(q_\omega, x_\omega)$. Здесь

$$q_0 = \tilde{A}_0 + \tilde{B}_0, \quad q_p = \tilde{A}_1 + \tilde{B}_1, \quad q_\omega = \tilde{A}_2 + \tilde{B}_2,$$

$$x_0 = \tilde{B}_0/(\tilde{A}_0 + B_0), \quad x_p = \tilde{B}_1/(\tilde{A}_1 + \tilde{B}_1),$$

$$x_\omega = \tilde{B}_2/(\tilde{A}_2 + \tilde{B}_2).$$

По данным [6, 7] равенству $\beta = \alpha^{1/2}$ и $x_0 = 0.5$ отвечают соотношения

$$\tilde{\beta} = \tilde{\alpha}^{1/2} = x_p/(1 - x_p) = (1 - x_\omega)/x_\omega = \alpha^{(N+1)/4},$$

где N – число ступеней разделения ($N = 7$ на рисунке). С помощью приведенных соотношений можно оценить чистоту фракций, выделяемых на кон-

цевых ступенях идеального каскада. Коэффициенты $\tilde{\alpha}$ и $\tilde{\beta}$ следуют из уравнений

$$\tilde{\alpha} = \frac{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0}\Big/\frac{1-\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{1-\tilde{A}_1/\tilde{A}_0} = \frac{\tilde{B}_1/\tilde{A}_1}{\tilde{B}_2/\tilde{A}_2}, \quad \tilde{\beta} = \frac{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0}.$$

Степень деления фракций

$$\tilde{\theta} = \frac{\tilde{A}_1 + \tilde{B}_1}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0}, \quad 1 - \tilde{\theta} = \frac{\tilde{A}_2 + \tilde{B}_2}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0}.$$

Отсюда при $\tilde{\beta} = \tilde{\alpha}^{1/2}$ имеем

$$\tilde{B}_1/\tilde{B}_0 = \tilde{A}_2/\tilde{A}_0 = \tilde{\alpha}^{1/2}/(\tilde{\alpha}^{1/2}+1),$$

$$\tilde{B}_2/\tilde{B}_0 = \tilde{A}_1/\tilde{A}_0 = 1/(\tilde{\alpha}^{1/2}+1), \quad \tilde{\theta} = 1-\tilde{\theta} = 0.5.$$

Принимая во внимание приведенные выше уравнения, можно провести оценку суммарной полезной работы разделения идеального каскада $\sum_{N=1}^{N=7} W^*_{T,N} = W^*_{T,K}$, в котором давление и концентрации фракций, составляющих питание ступеней, равны и при их объединении не происходит возрастание энтропии, т.е. нет необходимости затрачивать дополнительную энергию при разделении смеси. В соответствии с принятыми обозначениями и схемой каскада, приведенной на рисунке, для седьмой ступени каскада имеем

$$A_{1,7} + B_{1,7} = q_p = q_0/2,$$

$$B_{1,7}/(A_{1,7}+B_{1,7}) = x_p, \quad A_{1,7}/(A_{1,7}+B_{1,7}) = 1-x_p,$$

$$B_{1,7}/A_{1,7} = x_p/(1-x_p) = \alpha^{(7+1)/4} = \alpha^2,$$

где

$$A_{1,7} = A_{0,7}/(\alpha^{1/2}+1) = \frac{q_0}{2}\frac{1}{\alpha^2+1},$$

$$B_{1,7} = B_{0,7}\alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2}+1) = \frac{q_0}{2}\frac{\alpha^2}{\alpha^2+1}.$$

Отсюда

$$A_{0,7} = \frac{q_0}{2}\frac{\alpha^{1/2}+1}{\alpha^2+1}, \quad B_{0,7} = \frac{q_0}{2}\frac{\alpha^{3/2}(\alpha^{1/2}+1)}{\alpha^2+1}$$

и

$$W^*_{T,7} = \frac{q_0}{2}RT\left[\frac{\alpha^2}{\alpha^2+1}\ln\frac{(\alpha^{3/2}+1)\alpha^{1/2}}{\alpha^2+1} + \right.$$

$$+\frac{\alpha^{3/2}}{\alpha^2+1}\ln\frac{\alpha^{3/2}+1}{(\alpha+1)\alpha^{1/2}} + \frac{1}{\alpha^2+1}\ln\frac{\alpha^{3/2}+1}{\alpha^2+1} +$$

$$\left.+\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^2+1}\ln\frac{\alpha^{3/2}+1}{\alpha+1}\right].$$

Для первой ступени каскада по аналогии найдем

$$A_{0,1} = B_{0,7}, \quad B_{0,1} = A_{0,7}, \quad W^*_{T,1} = W^*_{T,7}.$$

С учетом равенств

$$\frac{B_{1,7}}{A_{1,7}} = \frac{B_{0,7}}{A_{0,7}}\alpha^{1/2} = \frac{B_{1,6}}{A_{1,6}}\alpha^{1/2} = \alpha^2$$

для шестой ступени каскада имеем

$$A_{1,6} + B_{1,6} = A_{0,7} + B_{0,7},$$

$$B_{1,6}/A_{1,6} = \alpha^{3/2},$$

где

$$A_{1,6} = A_{0,6}/(\alpha^{1/2}+1) = \frac{q_0}{2}\frac{\alpha^{1/2}+1}{\alpha^2+1},$$

$$B_{1,6} = B_{0,6}\alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2}+1) = \frac{q_0}{2}\frac{(\alpha^{1/2}+1)\alpha^{3/2}}{\alpha^2+1}.$$

Отсюда

$$A_{0,6} = \frac{q_0}{2}\frac{(\alpha^{1/2}+1)^2}{\alpha^2+1}, \quad B_{0,6} = \frac{q_0}{2}\frac{\alpha(\alpha^{1/2}+1)^2}{\alpha^2+1}$$

и

$$W^*_{T,6} = \frac{q_0}{2}RT\left[\frac{(\alpha^{1/2}+1)\alpha^{3/2}}{\alpha^2+1}\ln\frac{(\alpha+1)\alpha^{1/2}}{\alpha^{3/2}+1} + \right.$$

$$+\frac{(\alpha^{1/2}+1)\alpha}{\alpha^2+1}\ln\frac{\alpha+1}{(\alpha^{1/2}+1)\alpha^{1/2}} + \frac{\alpha^{1/2}+1}{\alpha^2+1}\ln\frac{\alpha+1}{\alpha^{3/2}+1} +$$

$$\left.+\frac{(\alpha^{1/2}+1)\alpha^{1/2}}{\alpha^2+1}\ln\frac{\alpha+1}{\alpha^{1/2}+1}\right].$$

Для второй ступени каскада по аналогии получим

$$A_{0,2} = B_{0,6}, \quad B_{0,2} = A_{0,6}, \quad W^*_{T,2} = W^*_{T,6}.$$

Далее, учитывая равенства

$$\frac{B_{1,6}}{A_{1,6}}\alpha^{1/2} = \frac{B_{0,6}}{A_{0,6}}\alpha = \frac{B_{1,5}}{A_{1,5}}\alpha = \alpha^2$$

и уравнения

$$A_{1,5} + B_{1,5} = A_{0,6} + B_{0,6} - A_{2,7} - B_{2,7} =$$

$$= A_{0,6} + B_{0,6} - A_{1,7}\alpha^{1/2} - B_{1,7}/\alpha^{1/2},$$

$$B_{1,5}/A_{1,5} = \alpha,$$

$$A_{1,5} = A_{0,5}/(\alpha^{1/2}+1) = \frac{q_0}{2}\frac{\alpha+\alpha^{1/2}+1}{\alpha^2+1},$$

$$B_{1,5} = B_{0,5}\alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2}+1) = \frac{q_0}{2}\frac{(\alpha+\alpha^{1/2}+1)\alpha}{\alpha^2+1},$$

получим

$$A_{0,5} = \frac{q_0(\alpha+\alpha^{1/2}+1)(\alpha^{1/2}+1)}{2}\frac{}{\alpha^2+1},$$

$$B_{0,5} = \frac{q_0(\alpha+\alpha^{1/2}+1)(\alpha^{1/2}+1)\alpha^{1/2}}{2}\frac{}{\alpha^2+1},$$

и

$$W^*_{T,5} = \frac{q_0}{2}RT\left[\frac{(\alpha+\alpha^{1/2}+1)\alpha}{\alpha^2+1}\ln\frac{(\alpha^{1/2}+1)\alpha^{1/2}}{\alpha^2+1} + \right.$$

$$+\frac{(\alpha+\alpha^{1/2}+1)\alpha^{1/2}}{\alpha^2+1}\ln\frac{\alpha^{1/2}+1}{2\alpha^{1/2}} +$$

$$+\frac{\alpha+\alpha^{1/2}+1}{\alpha^2+1}\ln\frac{\alpha^{1/2}+1}{\alpha+1} +$$

$$\left.+\frac{(\alpha+\alpha^{1/2}+1)\alpha^{1/2}}{\alpha^2+1}\ln\frac{\alpha^{1/2}+1}{2}\right].$$

Для третьей ступени каскада по аналогии найдем

$$A_{0,3} = B_{0,5}, \quad B_{0,3} = A_{0,5}, \quad W^*_{T,3} = W^*_{T,5}.$$

Наконец, для ступени питания ($A_{0,4} = B_{0,4}$, $\theta_4 = 0.5$) будем иметь равенства

$$\frac{B_{1,5}}{A_{1,5}}\alpha = \frac{B_{0,5}}{A_{0,5}}\alpha^{3/2} = \frac{B_{1,4}}{A_{1,4}}\alpha^{3/2} = \alpha^2$$

и уравнения

$$A_{1,4}+B_{1,4} = A_{0,5}+B_{0,5}-A_{2,6}-B_{2,6} =$$

$$= A_{0,5}+B_{0,5}-A_{1,6}\alpha^{1/2}-B_{1,6}/\alpha^{1/2},$$

$$B_{1,4}/A_{1,4} = \alpha^{1/2},$$

$$A_{1,4} = A_{0,4}/(\alpha^{1/2}+1) = \frac{q_0(\alpha^{1/2}+1)(\alpha+1)}{2}\frac{}{\alpha^2+1},$$

$$B_{1,4} = B_{0,4}\alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2}+1) =$$

$$= \frac{q_0(\alpha^{1/2}+1)(\alpha+1)\alpha^{1/2}}{2}\frac{}{\alpha^2+1}.$$

Отсюда

$$A_{0,4} = B_{0,4} = \frac{q_0(\alpha+1)(\alpha^{1/2}+1)^2}{2}\frac{}{\alpha^2+1}.$$

Следовательно,

$$W^*_{T,4} = q_0RT\left[\frac{(\alpha+1)(\alpha^{1/2}+1)\alpha^{1/2}}{\alpha^2+1}\ln\frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2}+1} + \right.$$

$$\left.+\frac{(\alpha+1)(\alpha^{1/2}+1)}{\alpha^2+1}\ln\frac{2}{\alpha^{1/2}+1}\right].$$

Суммируя и принимая во внимание равенства $\tilde{\alpha}^{1/2} = \alpha^{(7+1)/4} = \alpha^2$, найдем

$$W^*_{T,K} = \sum_{N=1}^{N=7} W^*_{T,N} = q_0RT\left[\ln\frac{2}{\alpha^2+1} + \frac{2\alpha^2}{\alpha^2+1}\ln\alpha\right] =$$

$$= q_0RT\left[\frac{\alpha^2}{\alpha^2+1}\ln\frac{2\alpha^2}{\alpha^2+1} + \frac{1}{\alpha^2+1}\ln\frac{2}{\alpha^2+1}\right]$$

и в общем случае

$$W^*_{T,K} = \sum_{N=1}^{N} W^*_{T,N} = q_0RT\times$$

$$\times\left[\frac{\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1}\ln\frac{2\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1} + \frac{1}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1}\ln\frac{2}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1}\right].$$

Разность энтропий смешения компонентов исходной смеси и фракций, выделенных на концевых ступенях идеального каскада, следует по данным [2, 4, 6, 7] из уравнений

$$\Delta S_{\text{см},\tilde{\alpha}} = -R\left[\tilde{A}_0\ln\frac{\tilde{A}_0}{\tilde{A}_0+\tilde{B}_0} + \tilde{B}_0\ln\frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0+\tilde{B}_0} - \right.$$

$$-\tilde{A}_1\ln\frac{\tilde{A}_1}{\tilde{A}_1+\tilde{B}_1} - \tilde{B}_1\ln\frac{\tilde{B}_1}{\tilde{A}_1+\tilde{B}_1} - \tilde{A}_2\ln\frac{\tilde{A}_2}{\tilde{A}_2+\tilde{B}_2} -$$

$$\left.-\tilde{B}_2\ln\frac{\tilde{B}_2}{\tilde{A}_2+\tilde{B}_2}\right] = R\left\{\tilde{B}_0\left[\frac{\tilde{B}_1}{\tilde{B}_0}\ln\frac{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{\tilde{\theta}} + \frac{\tilde{B}_2}{\tilde{B}_0}\ln\frac{\tilde{B}_2/\tilde{B}_0}{1-\tilde{\theta}}\right] + \right.$$

$$\left.+\tilde{A}_0\left[\frac{\tilde{A}_1}{\tilde{A}_0}\ln\frac{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0}{\tilde{\theta}} + \frac{\tilde{A}_2}{\tilde{A}_0}\ln\frac{\tilde{A}_2/\tilde{A}_0}{1-\tilde{\theta}}\right]\right\} =$$

$$= Rq_0\left[\frac{\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1}\ln\frac{2\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1} + \frac{1}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1}\ln\frac{2}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1}\right].$$

Связь между $W^*_{T,K}$ и $\Delta S_{\text{см},\tilde{\alpha}}$ легко устанавливается и представляет интерес для определения наименьшей энергии с $\Delta\tilde{U}^*$, которую необходимо затратить в гипотетическом обратимом процессе разделения, осуществляемом при постоянных p и T [7, 11]. Сравнивая последние уравнения, получим

$$W^*_{T,K} = \sum_{N=1}^{N} W^*_{T,N} = T\Delta S_{\text{см},\tilde{\alpha}} = \Delta\tilde{G}^* = -\Delta\tilde{U}^* =$$

$$= q_0RT\left[\frac{\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1}\ln\frac{2\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1} + \frac{1}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1}\ln\frac{2}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1}\right].$$

Для слабого разделения по данным [7] имеем

$$W^*_{T,K} = T\Delta S_{\text{см},\tilde{\alpha}} = \Delta\tilde{G}^* = -\Delta\tilde{U}^* \cong$$

$$\cong \frac{\tilde{A}_0\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0+\tilde{B}_0} RT \frac{\tilde{\alpha}^{1/2}-1}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1} \ln\tilde{\alpha}^{1/2} =$$

$$= (\tilde{A}_0+\tilde{B}_0)\frac{RT}{4}\frac{\tilde{\alpha}^{1/2}-1}{\tilde{\alpha}^{1/2}+1}\ln\tilde{\alpha}^{1/2} \cong W_{T,K}.$$

Из приведенных термодинамических соотношений следует, что наименьшая энергия $\Delta\tilde{U}^*$, которую необходимо затратить для разделения компонентов идеального раствора при постоянных p и T, равна работе разделения $W^*_{T,K}$ и приращению энергии Гиббса $\Delta\tilde{G}^*$ в результате этого разделения [10]. Отметим, что разность, подобная $W_{T,K} - W^*_{T,K}$, интерпретируется в [2] как минимальная мера необратимости процесса разделения, которая может быть достигнута в предельном (идеализированном) случае.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кузнецов П.Г., Соколов В.А., Седин И.П.* Разделение и анализ углеводородных газов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 114.
2. *Нисельсон Л.А., Вигдорович В.Н.* // Матер. Всесоюзн. совещ. по методам получения особо чистых веществ. М.: НИИТЭХИМ, 1967. С. 48.
3. *Ран Ф., Адамантиадес А., Кентон Дж., Браун Ч.* Справочник по ядерной энерготехнологии. М.: Энергоатомиздат, 1989. 748 с.
4. *Розен А.М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 440 с.
5. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. 703 с.
6. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1874.
7. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Там же. 2006. Т. 80. № 5. С. 891.
8. *Чижков В.П., Стерхов Н.В., Шехтман Г.И. и др.* // Там же. 1984. Т. 58. № 8. С. 1904.
9. *Бреслер С.Е.* Радиоактивные элементы. М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1957. С. 128.
10. *Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э.* Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 225.
11. *Чижков В.П., Бойцов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1301.
12. *Шамбадаль П.* Развитие и приложения понятия энтропии. М.: Наука, 1967. С. 229.
13. *Кедров Б.М.* Три аспекта атомистики. I. Парадокс Гиббса. М.: Наука, 1969. 294 с.
14. *Еремин Е.И.* Основы химической термодинамики. М.: Высш. школа, 1974. С. 81.
15. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высш. школа, 1983. С. 277.
16. *Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1156–1160

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.13

ПРОБОЙ И ФОРМИРОВАНИЕ КАНАЛА МИКРОРАЗРЯДА В ПОВЕРХНОСТНОМ БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

© 2008 г. В. И. Гибалов, И. С. Ткаченко, В. В. Лунин

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

E-mail: tcorporation@narod.ru

Поступила в редакцию 27.06.2007 г.

Исследована динамика пространственно-временного развития скользящего (поверхностного) барьерного разряда в чистом кислороде при атмосферном давлении методом численного моделирования. Установлено, что пробой газового промежутка завершается формированием катодного слоя, распределение параметров в котором близко к распределению в "нормальном" катодном слое; катодный слой как источник электронов поддерживает формирование канала микроразряда над диэлектриком. Показано, что удлинение канала микроразряда вдоль диэлектрика осуществляется стримером, который формируется в голове канала, и сопровождается оседанием заряда на поверхность диэлектрического барьера, приводя к заметному снижению средней напряженности электрического поля в канале и соответственно к падению интенсивности разрядных процессов, а в конечном итоге к их прекращению.

В данной работе проведено численное моделирование динамики разрядных процессов в поверхностном скользящем барьерном разряде (рис. 1) в двухмерном приближении в предположении существования локального равновесия. Технические детали моделирования изложены в [1, 2]. Расчеты проводились для случая чистого кислорода при атмосферном давлении и отрицательном напряжении на высоковольтном электроде. Диэлектрик представлял собой стеклянную пластину толщиной 2 мм с величиной относительной диэлектрической проницаемости 8.4, сечение высоковольтного электрода представляло собой квадрат со стороной 3 мм. Конфигурация электрического поля определялась в трехмерном приближении с учетом поперечного размера канала микроразряда (согласно экспериментальным данным, 100 мкм [3]).

Ток разряда и катодный слой

Перенос заряда в скользящем барьерном разряде происходит вдоль поверхности диэлектрика, нормально к поверхности электродов, в тонких каналах – микроразрядах [4–7]. Движение заряженных частиц над диэлектриком приводит к появлению импульса разрядного тока в цепи питания [1] (рис. 2). Кроме того, поверхность катода служит источником эмиссионного тока, который вызывается как фотопроцессами на поверхности катода, так и ударной эмиссией положительных ионов [2, 3].

Было найдено, что фотопроцессы играют определяющую роль на начальной стадии разрядных процессов. Ток фотоэмиссии (кривая *2*, рис. 2) опережает основной ток в канале микроразряда. По мере нарастания разрядного тока роль фотопроцессов падает; в то же время появляется заметный эмиссионный ток (кривая *3*, рис. 2), вызванный столкновениями положительных ионов с поверхностью катода. Указанные трансформации связаны с перестройкой конфигурации электрического поля вблизи катода, вызванной следующими причинами.

1. Вблизи катода появляется узкая область, в которой наблюдаются резкие градиенты плотности заряженных частиц и напряженности электрического поля, абсолютная величина которого достигает 1500 Тд (1 Тд = 1.1×10^{-17} В см^2). Распределения плотности заряженных частиц, так же как и амплитуда напряженности электрического поля, в этой области соответствуют параметрам "нормального" катодного слоя.

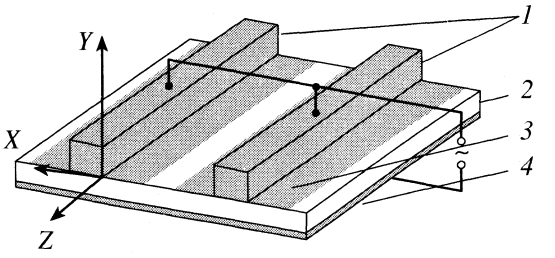


Рис. 1. Разрядная ячейка поверхностного барьерного разряда; *1* – высоковольтные электроды, *2* – диэлектрик, *3* – микроразряды, *4* – заземленный электрод.

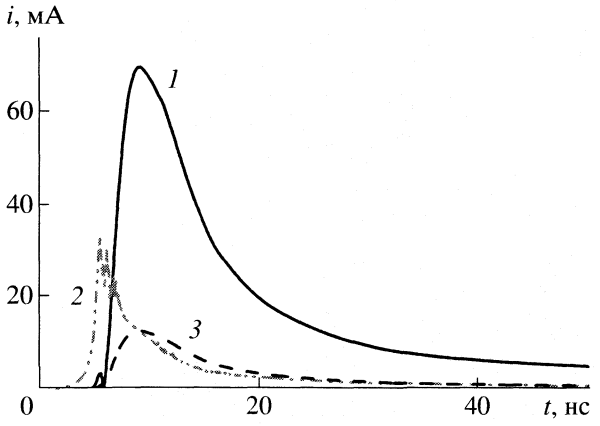


Рис. 2. Токи в разрядной ячейке: *1* – ток разрядной ячейки в цепи питания, *2* – ток фотоэмиссии электронов с катода, *3* – ток ионной эмиссии.

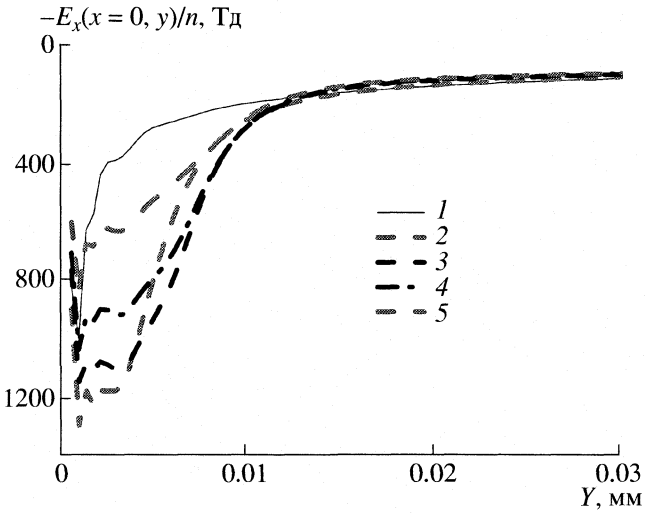


Рис. 3. Изменение площади катодного пятна при развитии разрядных процессов в течение 1(*1*), 6(*2*), 11(*3*), 13(*4*) и 20 нс (*5*).

2. Катодный слой вначале формируется в непосредственной близости от поверхности диэлектрика. В дальнейшем площадь катодного пятна на поверхности высоковольтного электрода увеличивается вдоль электрода в направлении "вверх" от поверхности диэлектрика (рис. 3). Центр катодного пятна находится в ~20 мкм от поверхности диэлектрика (рис. 3, 4).

3. Сформированный катодный слой имеет толщину ~20–30 мкм, его "поперечный" размер от диэлектрика до внешней границы составил ~50–70 мкм (рис. 3). Плотность тока на внешней границе катодного слоя достигает 250 А/см^2.

4. Плотность положительных ионов в сформированном нормальном катодном слое максимальна непосредственно на поверхности катода и резко падает на его внешней границе. В то же время плотность электронов минимальна у катода и экспоненциально нарастает к границе катодного слоя (рис. 4).

5. По мере формирования катодного слоя, с ростом плотности положительных ионов вблизи катода, фотопроцессы замещаются ударной эмиссией электронов положительными ионами (рис. 2).

Рост площади катодного пятна происходит одновременно с нарастанием полного тока разряда. Более того, скорость роста площади катодного пятна определяет наклон переднего фронта тока разряда (кривая *1*, рис. 2).

До определенного момента наличие диэлектрика никак не влияет на динамику разрядных процессов в газе. Пробой газового промежутка, формирование катодного слоя в скользящем барьерном разряде происходит так же, как и в любом другом электродном разряде. Специфика барьерного разряда начинает проявляться по мере накопления заряда на диэлектрике. Рост плотности заряда на поверхности диэлектрика приводит к уменьшению средней напряженности электрического поля. По этой причине сначала останавливается рост площади катодного пятна, а затем разрушается и сам катодный слой. Противоположные по своим результатам процессы: рост площади катодного пятна и накопление заряда на поверхности диэлектрика приводят к тому, что ток разряда замедляет свой рост, достигает максимума, а затем начинает падать (рис. 2).

Динамика канала микроразряда

С формированием катодного слоя появляется реальный источник электронов, который может поддержать появление и развитие канала микроразряда [5, 6]. Вблизи катода появляется анодонаправленный стример (рис. 5). Напряженность поля в стримере примерно вдвое выше напряженности в канале микроразряда и в несколько раз выше напряженности перед стримером. Движение стримера от катода вдоль поверхности диэлектрика осуществляется со скоростью ~3 × 10^6 см/с. Продвигаясь вдоль поверхности диэлектрика, стример оставляет за собой высокопроводящий канал микроразряда. По мере удлинения канала интенсивность процессов в стримере падает, а разрядный ток уменьшается на 30–40% от максимальной величины. И если к 15-й наносекунде длина канала достигает ~0.3–0.32 мм, то за последующие 75 нс канал удлиняется всего на 0.05 мм.

Высота канала микроразряда над диэлектриком постоянна и составляет ~15 мкм (рис. 5). Продольная напряженность электрического поля в

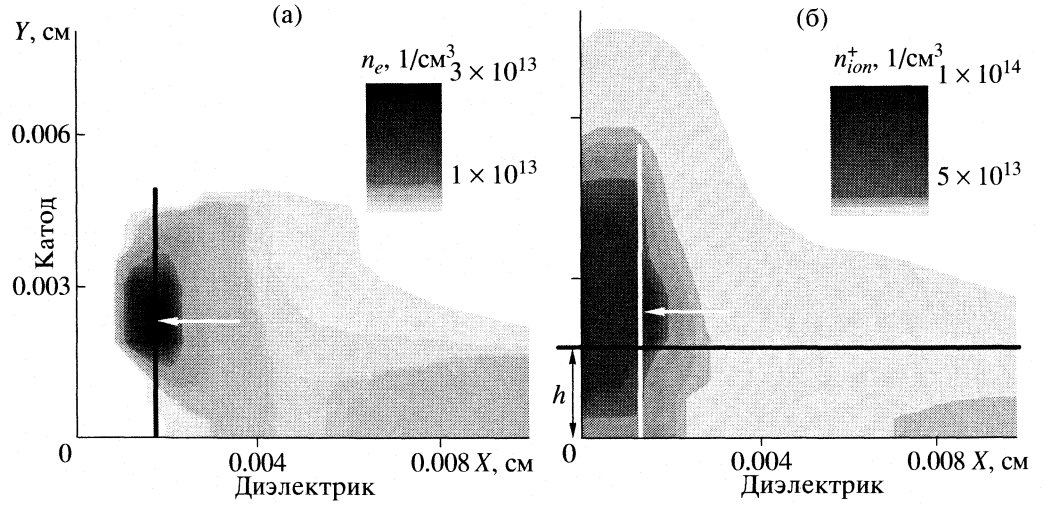


Рис. 4. Распределение электронов (а) и положительных ионов (б) в катодном слое; t = 10 нс, белой стрелкой показана внешняя граница катодного слоя, h – высота микроразряда.

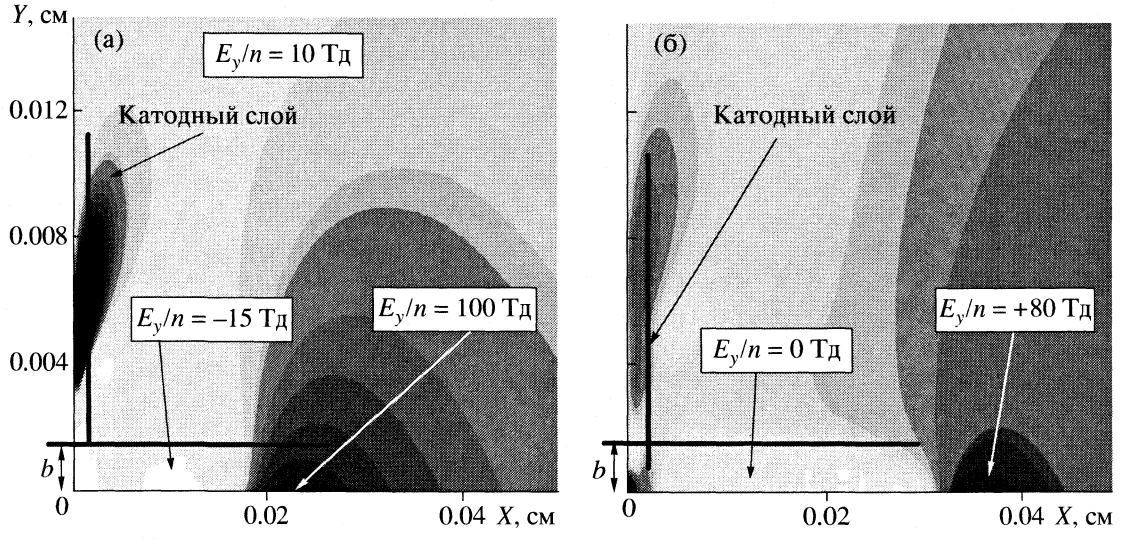


Рис. 5. Распределение нормальной составляющей напряженности электрического поля в канале микроразряда в разные моменты времени: а – 10.0, б – 20.0 нс, белой стрелкой показана голова стримера, b – канал микроразряда.

канале микроразряда также постоянна и составляет ~100–120 Тд; нормальная компонента напряженности в канале близка к нулю (рис. 5).

Высокий уровень напряженности поля в канале микроразряда (~100 Тд) определяется электроотрицательностью кислорода. Равновесие между скоростью размножения и скоростью прилипания электронов в газе наступает при напряженности ~100 Тд, что практически на 2 порядка выше такой же величины в разрядном канале инертных и электроположительных газов. Такой высокий уровень напряженности электрического поля в канале микроразряда в кислороде определяет высокую эффективность процессов возбуждения, в том числе диссоциации. По этой причине именно барьерный разряд является практически безальтернативной технологией синтеза озона в промышленных масштабах.

Максимум тока в цепи питания достигается практически одновременно с максимальной величиной плотности электронов и ионов в канале. При этом плотность электронов достигает уровня 3×10^{13} см$^{-3}$ (рис. 4а), положительных ионов – 1×10^{14} см$^{-3}$ (рис. 4б), отрицательных ионов – $7 \times \times 10^{13}$ см$^{-3}$. В то же время канал микроразряда остается практически нейтральным, т.е. плотность полного заряда в канале микроразряда близка к

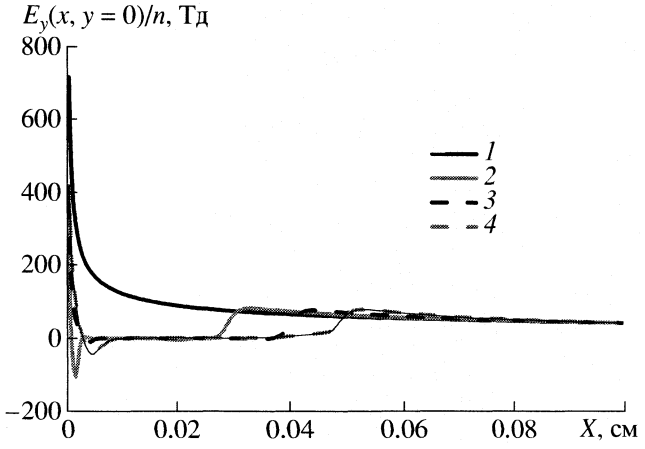


Рис. 6. Распределение нормальной компоненты напряженности поля на поверхности диэлектрика в различные моменты времени: *1* – 1, *2* – 20, *3* – 100, *4* – 1000 нс.

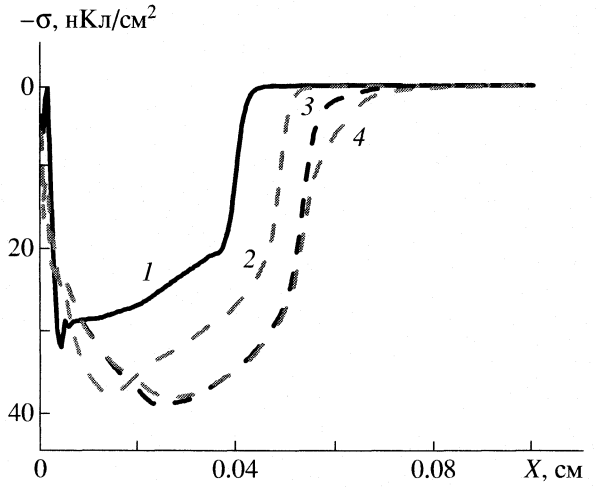


Рис. 7. Распределение плотности заряда на поверхности диэлектрика в различные моменты времени: *1* – 20, *2* – 100, *3* – 600, *4* – 1000 нс.

нулю. Нейтральность полного заряда в канале нарушается только в катодном слое и в стримере.

Электроны в канале микроразряда двигаются вдоль поверхности диэлектрика, так как нормальная компонента напряженности электрического поля *Ey* отлична от нуля только вблизи головы стримера (рис. 6). Знак нормальной напряженности поля вблизи стримера определяет движение электронов в этой части канала по направлению к поверхности диэлектрика (рис. 6, 7). Следовательно, основная часть поверхностного заряда оседает при прохождении стримера. В дальнейшем плотность осевшего заряда меняется мало.

Суммарный заряд, накапливаемый на поверхности диэлектрика в результате диффузии и дрейфа частиц, имеет отрицательный знак (рис. 7). Во время активной части разрядных процессов, в интервале 15–25 нс, когда ток разряда достигает своего максимума, накопление заряда на поверхности диэлектрика происходит наиболее интенсивно. Пятно заряда на диэлектрике растет вместе с длиной канала. Его плотность стабилизируется на уровне 25–30 нКл/см^2 диэлектрика, что соответствует экспериментальным данным [7]. Этот заряд формирует свое электрическое поле, которое снижает среднюю напряженность поля, что в конечном итоге ведет к прекращению разрядных процессов над диэлектриком.

После активной "электронной" стадии барьерного разряда к 100-й наносекунде плотность электронов в разрядной зоне уменьшается на несколько порядков. В этом временном интервале ионы разных знаков рекомбинируют, нейтрализуя друг друга в разрядном промежутке, остатки объемного заряда дрейфуют и диффундируют на поверхность. Движение ионов к поверхности диэлектрика несколько сглаживает и удлиняет распределение плотности заряда на его поверхности. После этого газовая часть разрядной зоны становится полностью нейтральной, а распределение заряда на поверхности принимает окончательную форму (рис. 7).

Таким образом, формирование канала микроразряда происходит после формирования и развития катодного слоя. Параметры катодного слоя в скользящем барьерном разряде близки к таким же для "нормального" катодного слоя. Существование катодного слоя определяет появление и развитие канала микроразряда. Катодный слой поддерживает ток в высокопроводящем канале микроразряда; удлинение канала вдоль диэлектрика осуществляется стримером, расположенным в голове канала.

Накопление отрицательного заряда на поверхности диэлектрика приводит к падению средней напряженности поля в канале и катодном слое и служит причиной разрушения катодного слоя. С разрушением катодного слоя исчезает источник электронов и останавливаются дальнейшее развитие и удлинение канала микроразряда. Основное отличие барьерного разряда от остальных типов разрядов – накопление заряда на диэлектрической поверхности и его влияние на прохождение разрядных процессов. Заряд, накопившийся на диэлектрическом барьере, постоянно уменьшает среднюю напряженность поля и в конце концов прекращает разрядные процессы в газе над диэлектриком, не дает разряду перейти в дуговую фазу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ткаченко И.С.* // В сб. науч. тр. конф. "МКХТ-2003": Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2003. Т. 17. № 2 (27). С. 65.
2. *Tkachenko I.S., Gibalov V.I., Lunin V.V.* // IOA17 Ozone&Related Oxidants Innovative&Current Technologies. Strasbourg. France, August 22–25, 2005. P. 35. CD-ROM II. 4.
3. *Haacke M., Pietsch G.* // Proc. 13 Int. Conf. on Gas Discharge and Their Application. Glasgow (Great Britain), 2000. V. 1. P. 267.
4. *Kozlov M.V., Sokolova M.V. et al.* // Plasmas and Polymers. 2003. V. 8. № 3. P. 179.
5. *Humpert C., Pietsch G.J.* // Ozone: Science and Engineering. 2005. V. 27. № 1. P. 59.
6. *Gibalov V.I., Pietsch G.J.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V. 33. P. 2618.
7. *Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В.* // Физическая химия барьерного разряда. Изд-во МГУ, 1989. С. 175.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1161–1167

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.14

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА РЕАГЕНТА НА СКОРОСТЬ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

© 2008 г. С. С. Хохлова, В. А. Михайлова, А. И. Иванов

Волгоградский государственный университет

E-mail: physic@vlink.ru

Поступила в редакцию 12.03.2007 г.

Исследовано влияние пространственного перераспределения заряда, моделируемого изменением дипольного момента возбуждаемого реагента, на динамику неравновесного сверхбыстрого фотоиндуцированного переноса электрона. Предложена двухцентровая модель, основанная на пространственной геометрии реальных молекул и описывающая фотовозбуждение и последующий перенос электрона в донорно-акцепторной паре. Показано, что скорость переноса электрона существенно зависит от дипольного момента донора на стадии фотовозбуждения, а также от направления последующего переноса электрона, которые также определяют наиболее важную характеристику сверхбыстрого фотоиндуцированного переноса электрона – угол θ между координатами реакции, соответствующими этим стадиям реакции. Установлены области значений параметров модели, в которых влияние несущей частоты возбуждающего импульса на скорость переноса электрона максимально.

Современная лазерная техника с фемтосекундным временным разрешением позволяет исследовать механизмы сверхбыстрых фотохимических процессов в реальном времени. Осмысление возрастающего потока экспериментальной информации возможно лишь в рамках адекватной теории, учитывающей неравновесность ядерной подсистемы, а также когерентность начальных состояний реагентов (в статистическом ансамбле реагентов колебательные моды характеризуются узкими распределениями по фазам), свойственных сверхбыстрым процессам. Кроме того, для фотоиндуцированного переноса электрона (ФИПЭ), протекающего на временах, сравнимых с временами релаксации ядерной подсистемы [1–10], теория должна явно описывать и фотовозбуждение реагентов (доноров или акцепторов), и последующий перенос электрона (ПЭ). Поскольку в таких процессах сохраняется память о начальном состоянии ядерной подсистемы, то динамика ПЭ определяется условиями, в которых это состояние было сформировано. На это непосредственно указывают и эксперименты [9, 11], в которых наблюдалась зависимость эффективной константы скорости ПЭ от спектральных характеристик возбуждающего импульса (несущей частоты и длительности). В рамках существующей неравновесной теории [12–15] такая зависимость была предсказана теоретически и зафиксирована экспериментально [11, 16], что, несомненно, является важным шагом на пути решения проблемы управления и контроля фотохимических процессов [17].

Следует отметить, что для адекватного описания сверхбыстрых фотоиндуцированных реакций необходимо сопоставлять свою координату реакции каждому из процессов (фотовозбуждение и перенос заряда) [14, 15]. Этим координатам соответствуют различные направления в многомерном пространстве ядерных степеней свободы. Как было показано в работах [14, 15, 18], угол θ между этими направлениями может оказывать существенное влияние на динамику сверхбыстрого ФИПЭ. Количественные исследования [18–20] показали, что вариация угла θ может изменить скорость ФИПЭ на несколько порядков.

Другой важный фактор, требующий обязательного учета, – пространственное перераспределение электронной плотности в донорно-акцепторной паре (ДАП) как при фотовозбуждении, так и при последующем ПЭ. На стадии фотовозбуждения в первом приближении его связывают с изменением дипольного момента одного из реагентов. Например, в молекулах кумаринов (C102, C153, C343, C503) или nile red при переходе из основного электронного состояния в локально-возбужденное изменения дипольного момента достигают ~5–10 D [21–23]. О значительных изменениях дипольного момента при фотовозбуждении свидетельствуют также большие батохромные (красные) сдвиги спектров поглощения для данных молекул при увеличении полярности растворителя [23]. Следует подчеркнуть, что в данной работе не рассматривается возможность образования эксиплексов – устойчивых возбужденных комплексов с ПЭ. Их образование свидетельствует о сложности механизма ПЭ и достаточно детально исследуется и теоретически, и экспериментально [24–26].

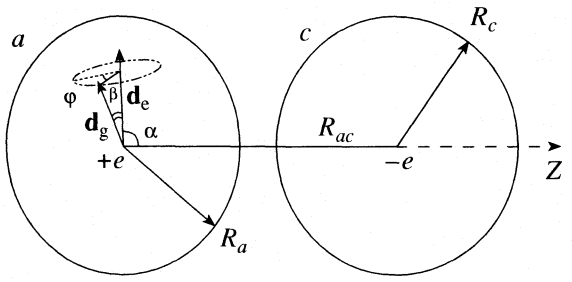


Рис. 1. Двухцентровая схема перераспределения зарядов в ДАП.

Если в качестве донора выступают протяженные органические молекулы, то внутримолекулярное перераспределение заряда в ДАП можно моделировать последовательным переносом эффективного дробного заряда между тремя центрами [19, 20]. В рамках данной модели было установлено, что изменение геометрии трехцентровой системы и величины эффективного дробного заряда, моделирующего изменение дипольного момента реагента на стадии фотовозбуждения, может изменить скорость ФИПЭ на 2–3 порядка.

В данной работе представлена двухцентровая модель ФИПЭ, в которой пространственное внутримолекулярное перераспределение заряда на стадии фотовозбуждения моделируется изменением ориентации и величины точечного дипольного момента возбуждаемого реагента. На второй стадии происходит ПЭ с одного центра на другой. В предлагаемой модели угол θ между направлениями координат реакции, связанными с каждой из стадий, зависит от ориентаций дипольного момента до ($\mathbf{d}_g$) и после ($\mathbf{d}_e$) оптического возбуждения, а также от направления последующего ПЭ. На каждой стадии энергии реорганизации среды рассчитываются в рамках приближения двух неперекрывающихся сфер, находящихся в непрерывной диэлектрической среде. Динамика ФИПЭ исследуется с использованием параметров кумаринов (C102, C153, C343, C503) и nile red, помещенных в сильно полярные растворители (ацетонитрил и валеронитрил).

Двухстадийная модель ФИПЭ

Рассматривая ФИПЭ как двухстадийный процесс [18–20], пространственное перераспределение заряда и реорганизацию среды будем учитывать последовательно: при фотовозбуждении (первая стадия) и при последующем ПЭ (вторая стадия). С каждым из этих процессов будем связывать свою координату реакции Q_1, Q_3 и энергию реорганизации среды E_{rm1}, E_{rm3}. Допустим, что на первой стадии внутримолекулярное перераспределение заряда приводит к изменению дипольного момента $\Delta\mathbf{d} = \mathbf{d}_e - \mathbf{d}_g$ одного из реагентов, например, донора, как показано на рис. 1. На второй стадии электрон переносится с возбужденного донора (полость *a*) на акцептор (полость *c*).

В рамках модели сплошной среды энергии реорганизации растворителя на первой (E_{rm1}) и второй (E_{rm3}) стадиях с учетом выбранной геометрии можно записать в общем виде [27, 28]

$$E_{rmi} = -\frac{1}{2}\int_V d^3r(\Delta\mathbf{E}^V_{i2}(\mathbf{r}))^2 \mathrm{Im}\mathrm{M}^R(\omega), \quad i = 1, 3 \quad (1)$$

через мнимую часть фурье-образа запаздывающей функции Грина [29]

$$\mathrm{M}^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}';\ t-t') = -i\theta(t-t')\langle[\delta\mathbf{P}(\mathbf{r}, t), \delta\mathbf{P}(\mathbf{r}', t')]\rangle,$$

где $\theta(t)$ – функция Хевисайда, квадратные скобки обозначают коммутатор, угловые скобки – усреднение по равновесному состоянию среды, соответствующему начальному электронному состоянию ДАП. Оператор $\delta\mathbf{P} = \mathbf{P} - \mathbf{P}_2$ описывает флуктуацию поляризации среды относительно равновесного значения $\mathbf{P}_2$ в локально-возбужденном состоянии ($i = 2$); $\Delta\mathbf{E}^V_{i2} = \mathbf{E}^V_i - \mathbf{E}^V_2$, $\mathbf{E}^V_i$ – напряженность электрического поля в вакууме, создаваемого распределением заряда для *i*-го электронного состояния ($i = 1, 2, 3$). Индексы 1 и 3 относятся к основному состоянию ДАП и состоянию с переносом заряда соответственно.

Для энергии реорганизации E_{rm1} в рамках приближения неперекрывающихся сфер, находящихся в непрерывной диэлектрической среде, из (1) с учетом явного вида электрических полей и поляризации среды в электронных состояниях 1 и 2 можно получить [1, 30]:

$$E_{rm1} = f\Delta d^2/R_a^3, \quad (2)$$

где $f = (\varepsilon_0 - 1)/(2\varepsilon_0 + 1) - (\varepsilon_\infty - 1)/(2\varepsilon_\infty + 1)$, ε_∞ и ε_0 – оптическая и статическая диэлектрические проницаемости среды.

Аналогично (2) можно вычислить и энергию реорганизации растворителя на стадии ПЭ:

$$E_{rm3} = \frac{c_p e^2}{2}\left(\frac{1}{R_c} + \frac{1}{R_a} - \frac{2}{R_{ac}}\right) + \frac{f d_e^2}{R_a^3} + \left(\frac{1}{3}c_p + f\right)\frac{e d_e \cos\alpha}{R_{ac}^2}, \quad (3)$$

где $c_p = 1/\varepsilon_\infty - 1/\varepsilon_0$. Первое слагаемое в формуле (3) описывает вклад, связанный с процессом разделения зарядов, второе – отражает изменение дипольного момента возбужденного донора на стадии ПЭ, а третье – учитывает взаимное влияние переноса заряда и изменения дипольного момента возбужденного донора. Численное иссле-

дование (3) выявило монотонную зависимость E_{rm3} от направления (α) и расстояния (R_{ac}), на которое переносится электрон. Вариация угла α в диапазоне от 0 до 180° приводит к уменьшению E_{rm3} в 1.5 раза, если полости соприкасаются ($R_{ac} = R_a + R_c$), и в ~1.2 раза, когда молекулы донора и акцептора отстоят друг от друга на расстоянии порядка размеров молекулы растворителя ($R_{ac} > R_a + R_c$). В качестве параметров при расчетах использовались характеристики кумаринов и nile red, представленные в табл. 1. Диэлектрические постоянные растворителей приведены в табл. 2. Для всех молекул зависимости E_{rm3} (α, R_{ac}) демонстрируют аналогичное поведение.

Следует подчеркнуть, что экспериментальному определению и методике расчетов энергии реорганизации среды на основе микроскопических подходов посвящено большое число работ [28, 31–36]. В данной работе при расчете энергий реорганизации среды на стадии фотовозбуждения (2) и ПЭ (3) донор и акцептор моделировались неперекрывающимися сферическими вакуумными полостями, помещенными в непрерывную диэлектрическую среду, при этом взаимное влияние полостей не учитывалось. В рамках двух- и трехцентровых моделей такой учет был проведен [32, 34, 37]. Как показали численные расчеты, вклад поправочных слагаемых в энергию реорганизации среды (3), связанный с взаимным влиянием полостей, составляет от 4.5 до 16% для случая $R_a = R_c$ и $R_{ac} = R_a + R_c$, а для неперекрывающихся полостей $R_{ac} > R_a + R_c$ он значительно меньше. В дальнейшем эти поправки не учитываются.

Как было показано ранее [18–20], кинетика ФИПЭ может существенно зависеть от величины угла θ. А именно, она принципиально отличается для случаев, когда $\theta < 90°$ или $\theta > 90°$. В рамках рассматриваемой двухцентровой модели (рис. 1) угол θ не является свободным параметром, а определяется характеристиками внутримолекулярного перераспределения заряда

$$\cos\theta = \left[f\frac{d_g^2 - \Delta d^2}{R_a^3} - e\left(\frac{c_p}{3} + f\right)\frac{d_e\cos\alpha - d_g\cos\gamma}{R_{ac}^2}\right] / (E_{rm1}E_{rm3})^{1/2}. \quad (4)$$

Здесь $\gamma = \arccos(\cos\beta\cos\alpha - \sin\alpha\sin\beta\cos\varphi)$ – угол между дипольным моментом основного состояния и направлением переноса заряда (ось Z); φ – угол между плоскостью, задаваемой вектором $\mathbf{d}_g$ и направлением переноса заряда, и плоскостью, содержащей векторы $\mathbf{d}_g$ и $\mathbf{d}_e$ (см. рис. 1). Зависимости $\theta(\alpha)$ для различных характеристик донора (табл. 1) продемонстрированы на рис. 2. Пространственная ориентация дипольного момента $\mathbf{d}_g$, задаваемая углами φ и β, оказывает значительное влияние на величину угла θ. В частности, угол θ уменьшается с ростом φ. Кроме того, для параметров, характерных для кумаринов C102 и C343 (кривые *4* и *5*), при любых направлениях ПЭ угол θ не превосходит 90°, однако существуют доноры (кривые *1–3*), для которых $\theta > 90°$ в области $0 < \alpha \le \alpha^*$. Здесь α^* – решение уравнения (4) при $\theta = 90°$. С ростом φ значение критического угла α^* уменьшается, достигая наименьшего значения при $\varphi = 180°$. Как показало исследование, при переходе от ацетонитрила к валеронитрилу значения θ и α^* меняются слабо. Вариация радиуса полости R_a в

Таблица 1. Основные геометрические параметры молекул доноров, рассчитанные с помощью полуэмпирического метода ZINDO/S в геометрии основного состояния, оптимизированной методом ZINDO/1

Молекула	d_g, D	d_e, D	β, град	R_a, Å
C102	9.23	13.21	18	4.8
C503	8.2	14.2	12	5.5
C153	7.86	15.22	12	4.9
C343	12.44	17.9	17	5.6
Nile red	7.5	15.1	25	3.75

Таблица 2. Диэлектрические постоянные (ε_0, ε_∞) и времена релаксации растворителей [7]

Растворитель	ε_0	ε_∞	$\tau_1(x_1)$, пс	$\tau_2(x_2)$, пс	$\tau_3(x_3)$, пс
MeCN	37.5	1.81	0.2 (0.4)	0.5 (0.4)	5 (0.2)
VaCN	20.04	1.95	0.2 (0.5)	4.7 (0.5)	–

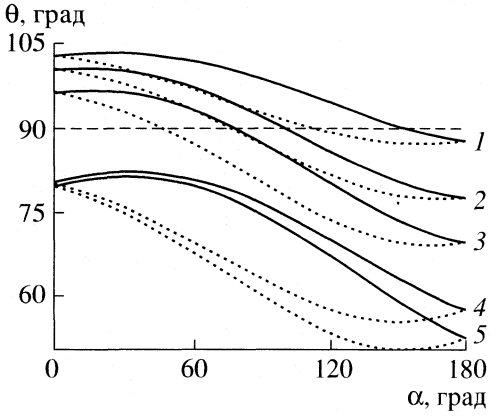


Рис. 2. Зависимости $\theta(\alpha)$ для молекул nile red (*1*), C153 (*2*), C503 (*3*), C102 (*4*), C343 (*5*) в ацетонитриле (MeCN): $\varphi = 0$ (сплошные линии) и 180° (точечные). Другие параметры: $R_c = 3$ Å, $R_{ac} = R_a + R_c + \delta R$, $\delta R = 3.62$ Å.

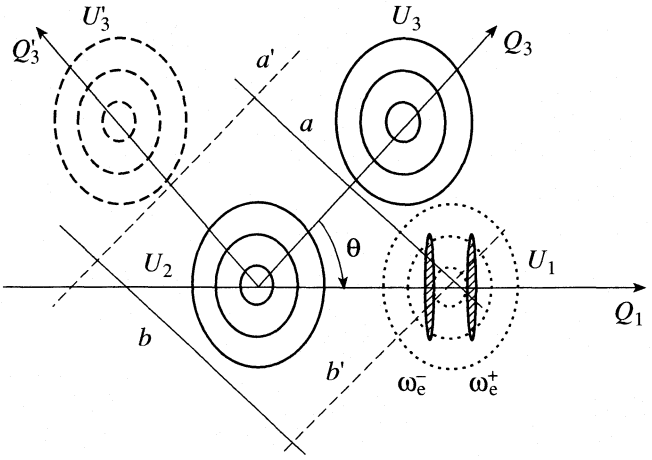


Рис. 3. Конфигурации электронных термов основного (U_1), локально-возбужденного (U_2) состояний и состояния с ПЭ (U_3, $\theta < 90°$ и U'_3, $\theta > 90°$). Координаты реакции – Q_1 (фотовозбуждение), Q_3 и Q'_3 (ПЭ). Линии пересечения термов U_2 и U_3 (U'_3): a (a') – в нормальной и b (b') – в инвертированной маркусовских областях. Заштрихованные эллипсы – красный и синий ВП.

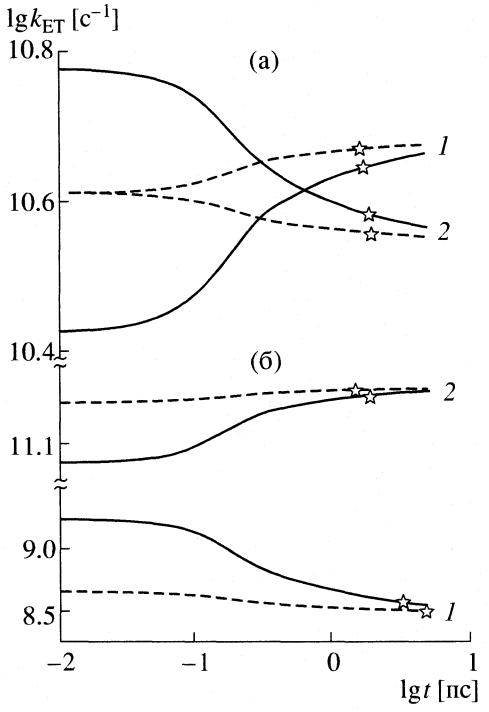


Рис. 4. Временные зависимости скорости $\lg k_{ET}(t)$ в ацетонитриле; а: $\alpha = 30°$, $R_{ac} = 12.1$ Å, вариант 1, $\Delta G_3 = -1.2$ (*1*) и –2.25 эВ (*2*); б: $\alpha = 120°$, $R_{ac} = 11.4$ Å, вариант 2, $\Delta G_3 = -0.75$ (*1*) и –2.0 эВ (*2*). Другие параметры: $\varphi = 0$, $\tau_e = 50$ фс, $T = 300$ K, $V_{el} = 0.004$ эВ, $R_c = 3$ Å.

пределах 10% для всех кумаринов приводит к незначительному изменению угла θ (не более 2–4%).

Влияние угла θ на динамику ФИПЭ можно объяснить в терминах волновых пакетов (ВП), визуально представляющих состояние ядерной системы, сформированное возбуждающим импульсом (см. рис. 3). В зависимости от конфигурации поверхностей энергии Гиббса ($\theta < 90°$ или $\theta > 90°$) и параметра экзотермичности реакции ($-\Delta G_3$) ВП, рожденные импульсами с частотами, соответствующими полувысоте полосы поглощения справа (ω_e^+) и слева (ω_e^-) от ее максимума, оказываются расположенными относительно линии пересечения поверхностей U_2 и U_3 (или U'_3) по одну (линии b и a') или по разные стороны (линии a и b'), как показано на рис. 3. При релаксации системы ВП движутся по поверхности U_2 вдоль координаты Q_1 по направлению к ее минимуму. В зависимости от своего начального положения они либо проходят через область пересечения термов (область Ландау–Зинера), где происходит нетермический ПЭ, либо нет.

Как результат скорость нетермического перехода напрямую зависит от угла θ. Так, при $\theta > 90°$ оба ВП: синий (ω_e^+) и красный (ω_e^-) оказываются выше линии пересечения (линии a'), если реакция протекает в нормальной маркусовской области. При увеличении параметра экзотермичности реакции (линия пересечения a' смещается в сторону линии b') реализуется ситуация, когда центры тяжести волновых пакетов оказываются по разные стороны от линии пересечения. Для конфигурации $\theta < 90°$ имеет место обратная ситуация. Теперь в нормальной маркусовской области один пакет оказывается выше линии пересечения (линия a), а другой – ниже. В инвертированной области они оба могут располагаться с одной стороны (линия b). Таким образом, в зависимости от угла θ и параметра экзотермичности реакции при фотовозбуждении на разных частотах начальное состояние системы непосредственно перед последующим ПЭ может значительно отличаться, что и влияет на его динамику.

Скорость сверхбыстрого ФИПЭ

На рис. 4 представлены временные зависимости скорости ФИПЭ $k_{ET}(t)$ для вариантов геометрии 1 (кумарин С503) и 2 (кумарин С102) при различных условиях фотовозбуждения. При расчете скорости ФИПЭ использовалось выражение, полученное ранее в рамках нестационарной теории возмущений по параметру электронной связи V_{el} в пределе короткого светового импульса и высоких температур [16, 18, 19]:

$$k_{ET}(t) = V_{el}^2 \frac{(2\pi)^{1/2}}{\sigma(t)} \exp\left\{-\frac{[Q^* - Q(t, \omega_e)]^2}{2\sigma^2(t)}\right\}, \quad (5)$$

где $Q(t, \omega_e)$ – координата максимума ВП в момент времени t, рожденного возбуждающим импульсом длительностью τ_e на частоте ω_e на поверхности энергии Гиббса U_2:

$$Q(t, \omega_e) = \\ = 2\cos\theta(1 + k_B T \delta\omega_e/\sigma_0^2)X(t)/(E_{rm1}E_{rm3})^{1/2}, \quad (6)$$

$Q^* = E_{rm3} + \Delta G_3$ – координата точки пересечения поверхностей U_2 и U_3; $\sigma_0^2 = 2E_{rm1}k_BT + \tau_e^{-2}$; $\delta\omega_e = \omega_e - E_{rm1} + \Delta G_1$; $\sigma^2(t) = 2E_{rm3}k_BT - [2\cos\theta k_B T X(t)/\sigma_0]^2/(E_{rm1}E_{rm3})$; k_B и T – постоянная Больцмана и температура, ΔG_1 и ΔG_3 – относительные изменения энергии Гиббса при переходах 1 ⟶ 2 и 2 ⟶ 3 соответственно. При численных расчетах использовалась релаксационная функция среды $X(t)$, характерная для полярных растворителей

$$X(t) = x_1 \exp(-(t/\tau_1)^2) + \sum_{k=2}^{N} x_k \exp(-t/\tau_k), \quad (7)$$

где $x_k = E_{rm3}^k / E_{rm3}$ – относительный вклад в энергию реорганизации k-й моды растворителя с временем релаксации τ_k; $E_{rm3} = \sum_{k=1}^{N} E_{rm3}^k$. Величина $N = 2$ (валеронитрил) или 3 (ацетонитрил). Первое слагаемое соответствует инерционной моде, второе – диффузионной релаксационной моде растворителя. Третье время релаксации, приведенное в табл. 2, описывает структурные изменения в ДАП [7].

Как видно из рис. 4, в динамике ФИПЭ можно выделить две характерные стадии: нетермическую (k_{ET} меняется с течением времени) и термическую (стационарную). На нетермической стадии характер временной зависимости скорости определяется частотой фотовозбуждения и параметром экзотермичности реакции. Сплошные и пунктирные линии на рис. 4 соответствуют возбуждению на частотах ω_e^+ и ω_e^- соответственно. Линии *1* характеризуют ПЭ, протекающий в нормальной маркусовской области ($\Delta G_3 > -E_{rm3}$), а *2* – в инвертированной ($\Delta G_3 < -E_{rm3}$). Конфигурации поверхностей U_i (i = 1, 2, 3) соответствуют $\theta > 90°$ (рис. 4а) и $\theta < 90°$ (рис. 4б). Кривые *1* на рис. 4а описывают ситуацию, когда красный и синий ВП рождаются далеко от линии пересечения термов (линия *a'* на рис. 3), а кривые *2* соответствуют ситуации, когда ВП расположены по разные стороны от нее (линия *b* на рис. 3). В первом случае скорость $k_{ET}(t)$ возрастает, а во втором – убывает. Если угол $\alpha > \alpha^*$, для кумаринов С503 и С102 динамика ПЭ будет качественно совпадать, как показано на рис. 4б. В нормальной маркусовской области скорость $k_{ET}(t)$ только убывает, а в инвертированной – растет. Таким образом, геометрия ДАП и характер внутримолекулярного перераспределения на стадии фотовозбуждения могут существенно влиять на динамику ФИПЭ. Как видно, при изменении угла θ скорость ФИПЭ изменяется на два порядка в нормальной и в 10 раз в инвертированной маркусовской области.

Звездочками на рис. 4 отмечены моменты времени τ_{ef}, по истечении которых населенность локально-возбужденного состояния ДАП падает до 1%. Из рис. 4 следует, что химический процесс может завершиться прежде, чем сформируется стационарный режим. Поэтому для количественной оценки влияния частоты фотовозбуждения на скорость ФИПЭ полезно ввести независящую от времени эффективную константу скорости [11, 16]:

$$k_{ef}^{-1} = \int_0^\infty \exp\left\{-\int_0^{t_1} k_{ET}(t_2)dt_2\right\}dt_1. \quad (8)$$

Данная величина связана с временем τ_{ef} соотношением $\tau_{ef} \simeq k_{ef}^{-1}$. Рассчитывая k_{ef} на частотах $\omega_e^\pm$, можно количественно оценить масштаб влияния несущей частоты возбуждающего импульса на скорость ФИПЭ (спектральный эффект) [11, 16, 18, 19]

$$\phi = [k_{ef}(\omega_e^+) - k_{ef}(\omega_e^-)]/k_{ef}(\omega_e^-), \quad (9)$$

где частоты $\omega_e^\pm$ определяются выражением $\omega_e^\pm = E_{rm1} - \Delta G_1 \pm 2(E_{rm1}k_BT\ln 2)^{1/2}$.

Изолинии спектрального эффекта $\phi(\Delta G_3, \alpha)$, представленные на рис. 5, свидетельствуют, что величина ϕ чрезвычайно чувствительна к геометрии рассматриваемой системы: она существенно зависит от углов α и φ. Для варианта 1 положительный спектральный эффект (k_{ef} растет с ростом ω_e) возможен как в нормальной ($\alpha > 60°$), так и в инвертированной маркусовской областях ($\alpha < 60°$). Отметим, что отрицательный спектральный эффект (k_{ef} падает с ростом ω_e) по абсолютной величине значительно меньше положительного. Для варианта 2 положительный спектральный эффект может наблюдаться только в нормальной маркусовской области, а отрицательный – в инвертированной. Для обоих вариантов абсолютные максимальные значения эффекта зависят от относительных направлений ПЭ и дипольных моментов донора до и после фотовозбуждения. Наибольшие значения $|\phi|$ достигаются, когда вектор $\Delta\mathbf{d}$ ориентирован в направлении ПЭ: $\varphi = 180°$ и $\alpha > 90°$ (рис. 5в, г). В валеронитриле (рис. 5в) максимум спектрального

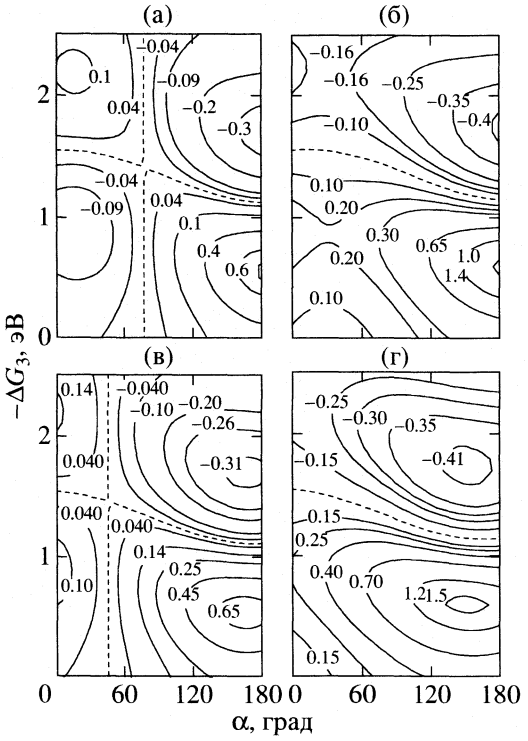


Рис. 5. Изолинии спектрального эффекта $\phi(\Delta G_3, \alpha)$ при $\varphi = 0$ (а, б) и 180 град (в, г); для варианта 1: R_{ac} = = 12.1 Å; для варианта 2: R_{ac} = 11.4 Å в валеронитриле (VaCN). Пунктирная линия соответствует $\phi = 0$. Значения параметров: τ_e = 50 фс, T = 300 K, V_{el} = = 0.004 эВ, R_c = 3 Å.

эффекта $\phi = 0.7$ ожидается в нормальной маркусовской области при $\Delta G_3 = -0.5$ эВ, когда ПЭ происходит под углом $159° < \alpha < 170°$ для варианта 1 (C503). Для варианта 2 (рис. 5г) максимум также приходится на нормальную область ($\Delta G_3 = -0.6$ эВ) при $146° < \alpha < 158°$, но он более значителен (ϕ = = 1.55).

При переходе от валеронитрила к ацетонитрилу, как показали численные расчеты, для варианта 1 значения максимумов и минимумов ϕ не меняются, и их положение слабо смещается в сторону больших значений параметра экзотермичности реакции. Для варианта 2 происходит не только смещение по ΔG_3, но и уменьшение величины ϕ на ~20%. Таким образом, полярность растворителя также оказывает существенное влияние на динамику ФИПЭ и спектральный эффект.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлена двухцентровая модель сверхбыстрого ФИПЭ, учитывающая пространственное перераспределение заряда на стадии фотовозбуждения и последующего ПЭ. В качестве параметров данной модели использованы характеристики реальных молекул, оценки величины которых были получены с помощью полуэмпирического метода ZINDO/S. Отметим, что дипольные моменты основного и локально-возбужденного состояния кумаринов, рассчитанные с помощью метода ZINDO/S, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [22]. Двухцентровую модель ФИПЭ в ДАП можно использовать, если при фотовозбуждении реагента (донора или акцептора) перераспределение заряда можно описать в рамках модели точечного диполя, меняющего свою ориентацию и величину. Когда в реакции ФИПЭ в качестве реагентов участвуют протяженные органические молекулы, то перераспределению электронной плотности может соответствовать внутримолекулярный ПЭ на расстояния до 6–7 Å. Для таких молекул изменение дипольного момента при фотовозбуждении следует моделировать как перенос эффективного дробного заряда между двумя центрами протяженного реагента и исследовать динамику ФИПЭ в рамках трехцентровой модели [19, 20]. Максимальное влияние несущей частоты возбуждающего импульса на эффективную скорость ФИПЭ в рамках двухцентровой модели оказывается на 35% больше, чем для трехцентровой модели при фиксированных общих параметрах (Δd, R_{ac}, R_a, R_c, α).

Следует также отметить, что большинство донорно-акцепторных комплексов – достаточно рыхлые структуры. Следовательно, параметры R_{ac}, α и φ не являются фиксированными, для сравнения результатов с экспериментально наблюдаемыми величинами по этим параметрам необходимо проводить усреднение. Очевидно, что для сферически симметричных реагентов усреднение константы скорости по углам α и φ должно проводиться во всей возможной области значений от 0 до π. К сожалению, в настоящее время информация о строении донорно-акцепторных комплексов очень ограничена, хотя интерес к этому вопросу непрерывно возрастает [1, 38, 39]. В частности, анализ динамики сверхбыстрой рекомбинации зарядов в возбужденных комплексах, содержащих ароматические соединения, свидетельствует о присутствии небольшого числа различных конфигураций [38, 39]. Рассматриваемые в данной работе ДАП также состоят из планарных молекул, и в этом случае усреднение включает суммирование по небольшому числу конфигураций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ-АВО № 07-03-96600) и ВолГУ (проект 33–2007-а/ВолГУ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wynne K., Galli C., Hochstrasser R.M.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 4797.
2. *Yoshihara K., Tominaga K., Nagasawa Y.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1995. V. 68. P. 696.
3. *Wynne K., Reid G., Hochstrasser R.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 2287.
4. *Hubig S.M., Bockman T.M., Kochi J.K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 3842.
5. *Xu Q.-H., Scholes G.D., Yang M., Fleming G.R.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 10348.
6. *Jarzeba W., Pommeret S., Mialocq J.-C.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 333. P. 419.
7. *Nicolet O., Vauthey E.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 5553.
8. *Kovalenko S.A., Lustres J.L.P., Ernsting N.P., Rettig W.* // Ibid. 2003. V. 107. P. 10228.
9. *Nicolet O., Banerji N., Pagès S., Vauthey E.* // Ibid. 2005. V. 109. P. 8236.
10. *Lang B., Angulo G., Vauthey E.* // Ibid. 2006. V. 110. P. 7028.
11. *Fedunov R.G., Feskov S.V., Ivanov A.I. et al.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 3643.
12. *Coalson R.D., Evans D.G., Nitzan A.* // Ibid. 1994. V. 101. P. 436.
13. *Najbar J., Tachiya M.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 199.
14. *Cho M., Silbey R.J.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 595.
15. *Ando K., Sumi H.* // Ibid. 1998. V. 102. P. 10991.
16. *Ivanov A.I., Belikeev F.N., Fedunov R.G., Vauthey E.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 372. P. 73.
17. *Саркисов О.М., Петрухин А.Н., Гостев Ф.Е., Титов А.А.* // Квантовая электроника. 2001. Т. 31. С. 483.
18. *Fedunov R.G., Ivanov A.I.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 064501.
19. *Khohlova S.S., Mikhailova V.A., Ivanov A.I.* // Ibid. 2006. V. 124. P. 114507.
20. *Иванов А.И., Михайлова В.А., Хохлова С.С.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 9. С. 1702.
21. *Vauthey E.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 216. P. 530.
22. *Castner E.W., Kennedy J.D., Cave R.J.* // J. Phys. Chem. 2000. V. 104. P. 2869.
23. *Boldrini B., Cavalli E., Painelli A., Terenziani F.* // Ibid. 2002. V. 106. P. 6286.
24. *Kuzmin M.G.* // J. Photochem. and Photobiology A.: Chem. 1996. V. 102. P. 51.
25. *Hubig S.M., Kochi J.K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 1688.
26. *Кузьмин М.Г.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. С. 181.
27. *Marcus R.A.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 7170.
28. *Kuznetsov A.M., Medvedev I.G.* // Ibid. 1996. V. 100. P. 5721.
29. *Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: Физматгиз, 1963.
30. *Mataga N., Kaifu Y., Koizumi M.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1955. V. 28. P. 690.
31. *Basilevsky M.V., Chudinov G.E., Rostov I.V. et al.* // J. Mol. Struct. 1996. V. 371. P. 191.
32. *Motylewski T., Njabar J., Tachiya M.* // Chem. Phys. 1996. V. 212. P. 193.
33. *Newton M.D., Basilevsky M.V., Rostov I.V.* // Chem. Phys. 1998. V. 232. P. 201.
34. *Seki K., Traytak S.D., Tachiya M.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 669.
35. *Gupta S., Matyushov D.V.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 2087.
36. *Leontyev I.V., Tovmash A.V., Vener M.V. et al.* // Chem. Phys. 2005. V. 319. P. 4.
37. *Kharkats Y.I.* // Electrokhimiya. 1973. V. 9. P. 881.
38. *Morandeira A., Fürstenberg A., Gumy J.–C., Vauthey E.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 5375.
39. *Morandeira A., Fürstenberg A., Vauthey E.* // Ibid. 2004. V. 108. P. 8190.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1168–1172

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.182.2/.3+551.593

ДИНАМИКА УСТАНОВЛЕНИЯ СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ В КОНДЕНСИРУЮЩЕЙСЯ АЭРОДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЕ С ИСТОЧНИКОМ И СТОКОМ

© 2008 г. В. А. Загайнов*, А. А. Лушников*, А. К. Маслов, И. Е. Аграновский*, М. С. Бахтырева***, А. О. Луценко*****

**ГНЦ РФ ФГУП "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва*

***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет вычислительной математики и кибернетики*

****Московский государственный индустриальный институт*

E-mail: zagaynov@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 06.08.2007 г.

Представлено решение системы нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих процесс конденсации и зарождения новых частиц в газовой среде. Предположено, что образующиеся частицы стабильны, поэтому процессы испарения не учитываются. Сделан вывод, что в этом случае скорости образования новых частиц ограничиваются эффективностью столкновения. Установлено, что параметры системы при выходе на стационарный режим испытывают периодические изменения, связанные как с конечностью системы, так и со стоками, которые работают в системе. Оценены время выхода на стационарные режимы и спектр стационарных концентраций. Показано, что учет испарения частиц качественно не меняет решения.

Интерес к исследованиям процессов нуклеации и конденсации в аэродисперсных системах обусловлен несколькими причинами. Дело в том, что измерительная аппаратура не в состоянии определить полную концентрацию и спектр размеров частиц вследствие того, что любой измерительный прибор обладает ограниченной чувствительностью, т.е. минимальным размером частиц, которые этим прибором могут быть зарегистрированы. Вследствие этого любое измерение параметров дисперсной системы, во-первых, неполное, во-вторых, связано с ошибками, поскольку вблизи границы чувствительности измерений эффективность регистрации частиц много ниже 1 и часто бывает неопределенна. В такой ситуации единственный способ определить истинное распределение по размерам частиц и их концентрацию – это сопоставить измерения с теоретическими расчетами. При этом проблема измерений и предсказаний эволюции аэродисперсной системы остается исключительно актуальной для процессов, протекающих как в атмосфере, так и при генерации наночастиц в случае контролируемого горения, в аэрозольных реакторах, при создании элементов электронных схем [1–3]. При работе с такими системами необходимо ответить на вопросы: будет ли происходить образование новой фазы или нет, будет ли происходить рост образовавшихся частиц или их испарение.

Для ответа на такие вопросы необходимо решить уравнения, описывающие соответствующие процессы, и уметь их правильно интерпретировать. Решению этой проблемы посвящено немало как оригинальных статей, так и монографий [1, 2, 4, 5]. В традиционных работах принято иметь дело со стационарными или квазистационарными режимами конденсации и нуклеаци. В представленной ниже работе исследован зависящий от времени выход на стационарный режим в растущей аэродисперсной системе с постоянно действующим источником конденсирующегося пара. Мы показываем, что до выхода на стационарный режим концентрация частиц в такой системе может меняться периодически.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

При описании процессов образования и роста частиц традиционно предполагается, что объем аэродисперсной системы – бесконечно большой ($V \longrightarrow \infty$), число частиц также большое ($N \longrightarrow \infty$), а концентрация частиц (N/V) – конечна (термодинамический предел). Бесконечное число частиц предполагает, что в системе могут существовать частицы сколь угодно большого размера, предельный размер частиц (количество мономеров – G, приходящихся на самую большую частицу) ничем не ограничен ($G \longrightarrow \infty$). Для описания поведения

такой системы обычно решается бесконечная система дифференциальных уравнений:

$$\dot{c}_1 = I - \alpha_1 c_1^2 - c_1 \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i c_i,$$
$$\dot{c}_i = \alpha_{i-1} c_{i-1} c_1 - \alpha_i c_i c_1, \qquad (1)$$

где c_i – концентрация частиц, состоящих из i мономеров, α_i – частота столкновений частицы, состоящей из i мономеров с частицей мономера (молекулой пара), I – мощность источника мономеров, поставляющего в систему молекулы пара, точкой сверху обозначена производная по времени. Эти уравнения описывают изменение концентрации молекул пара (первое уравнение) за счет появления в системе новых молекул, поставленных источником, и за счет соединения этих молекул с другими частицами – второе и третье слагаемые правой части. Во всех остальных уравнениях учитываются только два слагаемых – приход во фракцию i за счет присоединения молекул пара к частицам из предыдущей фракции $(i-1)$ и уход из данной фракции также за счет присоединения молекул пара к частицам из данной фракции.

Для математического упрощения предполагается, что $c_1 \gg c_i$, т.е. концентрация мономера предполагается много больше концентрации любых других частиц в системе, поэтому в системе пренебрегаем процессами коагуляции. Кроме этого, в этом уравнении не будем учитывать процессы испарения, эти процессы учтем в следующем уравнении. Величина i может быть как угодно большой. Это приводит к тому, что все молекулы, попадающие в систему, остаются в ней. Масса системы частиц растет линейно со временем, а концентрации частиц меняются соответствующим образом. Для системы (1), в которой размер частицы самого большого размера ничем не ограничен, стационарный режим не достижим: для этого потребуется бесконечно большой промежуток времени.

На самом деле в любой реальной системе размер частиц ограничен. Это происходит из-за того, что большие частицы вследствие различных процессов выводятся из системы. Как в атмосфере, так и в искусственных реакторах это происходит из-за диффузии и осаждения частиц. Поэтому в системе (1) следует ввести ограничивающий параметр G, который представляет собой максимальный размер частиц (G – количество мономеров, входящих в самую большую частицу). Тогда система (1) приводится к виду:

$$\dot{c}_1 = I - \alpha_1 c_1^2 - c_1 \sum_{i-1}^{G} \alpha_i c_i,$$
$$\dot{c}_i = \alpha_{i-1} c_{i-1} c_1 - \alpha_i c_i c_1; \quad i \le G, \qquad (2)$$

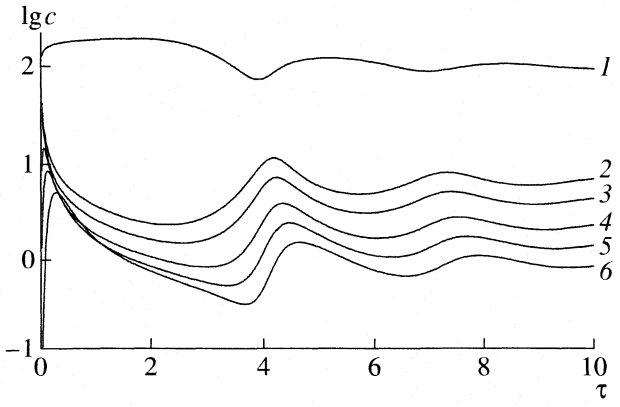


Рис. 1. Изменение со временем полной концентрации частиц (*1*) и концентраций частиц нескольких других фракций (*2* – мономеров, *3* – димеров, *4* – частиц из пяти мономеров, *5* – десяти мономеров, *6* – двадцати мономеров). Испарение не учитывается, время безразмерное.

$$c_i = 0, \quad i > G.$$

Для получения решения как системы (1), так и системы (2) их следует дополнить начальными условиями. Наиболее просто можно получить решения системы дифференциальных уравнений, (1) и (2), качественно не ограничивая общности подхода, если предположить, что:

$$c_i(0) = 0$$

для всех i, т.е. предположить, что в начальный момент времени система свободна от частиц. Для удобства счета и получения универсальных решений уравнения (2) будем измерять время в единицах $t_0 = 1/(\alpha_1 I)^{1/2}$, а концентрации – в единицах $c_0 = (I/\alpha_1)^{1/2}$.

При таких условиях решения системы (2) представляют собой осциллирующие зависимости, которые выходят на стационарные режимы. Система дифференциальных уравнений (2) описывает эволюцию во времени конечной системы, в которой протекает конденсация. Она же представляет собой обобщенные уравнения Лотка – Вольтера [6, 7], которые также предполагают осциллирующие решения.

На рис. 1 представлено изменение со временем нескольких концентраций. Для представленного варианта решалось 200 уравнений, т.е. размер самой большой частицы в системе соответствовал $G = 200$ молекул. В этой системе, как это видно из дифференциальных уравнений (2), не учитывается испарение частиц. Первый максимум всех кривых соответствует приходу новых частиц в соответствующую фракцию частиц. Первый минимум полной концентрации частиц соответствует достижению максимума самой последней фракции частиц c_G и выводу этих частиц из системы. В отличие от системы уравнений (1) – для систе-

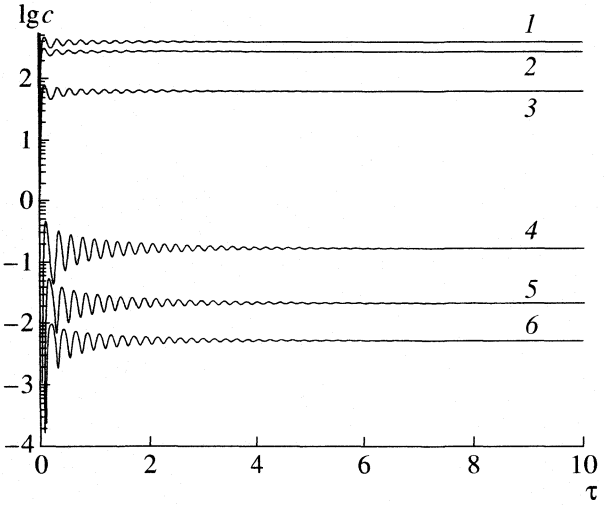


Рис. 2. Изменение концентрации частиц со временем в системе, где происходит конденсация и испарение частиц. Решения соответствуют системе дифференциальных уравнений (6). Рассматриваемая система похожа на ту, решения которой представлены на рис. 1, с той разницей, что в представленной системе учитывается испарение. Кривая *1* – суммарная концентрация частиц, *2* – концентрация мономеров, *3* – концентрация димеров, *4* – частиц из пяти мономеров, *5* – десяти мономеров, *6* – двадцати мономеров. Максимальный размер частиц – 200 молекул.

мы уравнений (2) можно получить стационарный режим: до размера G система доходит за ограниченный промежуток времени. Его можно оценить из следующих соображений:

$$\frac{dg}{dt} = \dot{g} \text{ или } \int_0^G \frac{dg}{\dot{g}} = \tau, \qquad (3)$$

где g – размер частицы (количество молекул в одной частице), $\dot{g}$ – скорость продвижения по оси размеров, τ – среднее время, спустя которое концентрация частиц, размером G, становится отличной от нуля.

Для получения стационарных концентраций, соответствующих системе уравнений (2), необходимо левые части уравнений (2) приравнять 0, что означает $\dot{c}_i = 0$, т.е. все концентрации не зависят от времени. Для этих условий легко получить стационарные концентрации:

$$c_1 = \left(\frac{I}{\alpha_1(G+1)}\right)^{1/2} \quad c_i = \frac{1}{\alpha_i}\left(\frac{\alpha_1 I}{G+1}\right)^{1/2} \qquad (4)$$

$$\text{для } i < G+1.$$

Условие справедливости системы уравнений (2) для реальных ситуаций, как было упомянуто ранее, – $c_i \ll c_1$, что означает в соответствии с (3):

$$c_i/c_1 = \alpha_1/\alpha_i \ll 1. \qquad (5)$$

Для того чтобы учесть испарение частиц, систему дифференциальных уравнений следует дополнить слагаемыми, пропорциональными концентрациям соответствующих частиц. Если предположить, что скорость испарения частицей одной молекулы за единицу времени равна β, то уравнение (2) преобразуется к виду:

$$\dot{c}_1 = I - \alpha_1 c_1^2 - c_1 \sum_{i=1}^{G} \alpha_i c_i + \sum_{i=2}^{G} \beta_i c_i,$$
$$\dot{c}_i = \alpha_{i-1} c_{i-1} c_1 - \alpha_i c_i c_1 - \beta_i c_i + \beta_{i+1} c_{i+1}; \qquad (6)$$
$$i \le G, \quad c_i = 0, \quad i > G.$$

Решения системы дифференциальных уравнений (6) представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, включение механизма испарения привело: к уменьшению периода осцилляций, к усилению затухания колебаний. Фазовые траектории этих решений представляют собой спиральные линии, стягивающиеся в точку стационарного решения – к аттрактору. Без учета испарения соответствующие кривые совершают больше оборотов, с учетом испарения – меньшее количество оборотов, прежде чем достигнут точки аттрактора. Количество оборотов до стягивания в точку также зависит от граничного размера G, чем больше этот размер, тем большее количество оборотов совершают фазовые кривые. Для решения уравнений (2) и (6) использовались коэффициенты α и β, пропорциональные $i^{2/3}$, что соответствует свободномолекулярному режиму столкновений частиц с молекулами пара, т.е. частота столкновений молекул пара с частицами была пропорциональна поверхности частиц. Однако следует учесть, что вид зависимостей α и β от i существенного значения не имеет. Аналогичные решения были получены для α, пропорциональных $i^{1/6}$. Эта зависимость сказывается на периоде осцилляций и на скорости затухания амплитуды этих осцилляций.

Следует отметить, что собственные значения правой части системы уравнений (2) с нулевой левой частью – комплексные числа, действительная часть их отрицательна, что вполне понятно, решения выходят на стационарный режим. При этом все корни можно распределить по парам, которые представляют собой комплексно сопряженные числа. Эти корни представлены на рис. 3. Первый корень не имеет мнимой части, у него большая по модулю действительная часть, и эта гармоника быстро исчезает.

Эти результаты можно сопоставлять с экспериментальными данными на качественном уровне. При проведении измерений в фоновых регионах иногда наблюдались ситуации, соответствующие сценариям, описываемым уравнениями (2). При этом также наблюдались периодические изменения концентраций атмосферного аэрозоля.

В отсутствие разумного объяснения эти изменения концентрации были интерпретированы как пространственные неоднородности атмосферного аэрозоля. На самом же деле они могут быть следствием эффекта конечности аэрозольной системы, что проявляется в периодическом изменении концентрации аэрозоля.

Численные эксперименты показывают, что затухание амплитуды колебаний уменьшается с увеличением граничного размера G. В то же время для различных зависимостей частоты столкновений и режимов испарения частиц период колебаний увеличивается с увеличением граничного размера G. Распределения по размерам частиц в зависимости от частоты столкновений могут носить как монотонный характер, так и иметь максимум при больших временах – чем быстрее увеличивается частота столкновений с размером частиц, тем раньше возникает максимум в распределении по размерам.

Как показывают численные эксперименты, изменение начальных условий не приводит к изменению стационарного состояния, т.е. аттрактор не меняет своего положения. В то же время, при отличных от нуля начальных условиях периодическое изменение концентраций перед выходом на стационарный режим становится менее выраженным или наступает через некоторое время.

Использование уравнений (2) и (5) для прогнозирования эволюции спектра размеров частиц в системе, где происходит конденсация и нуклеация, связано с выполнением условия (4). На самом деле это условие для аэродисперсной системы выполняется как в атмосферной среде, так и в лабораторной, поскольку образование димера происходит в результате столкновений мономеров, эффективность которых много меньше 1 [8]. Это означает, что концентрация мономера при любых временах много больше концентрации любых других частиц, а это и есть критерий применимости уравнений (2) и (5). Применимость предлагаемого формализма для реальных систем определяется характерным временем τ – временем, за которое система достигает граничного размера G. Если ограничиться свободно молекулярным режимом и размерами частиц нуклеационной моды, то это время τ, в соответствии с (2), может изменяться от секунд до десятков и сотен минут, в зависимости от концентрации мономера (пара, за счет которого происходит конденсация). Эта процедура позволяет придать физический смысл безразмерному времени.

Предложенный подход предполагается использовать в первую очередь для прогнозирования изменения распределения по размерам частиц, возникающих при конденсации паров, обладающих низкой упругостью пара при нормальных условиях. В этих случаях фактор, ограничивающий скорость

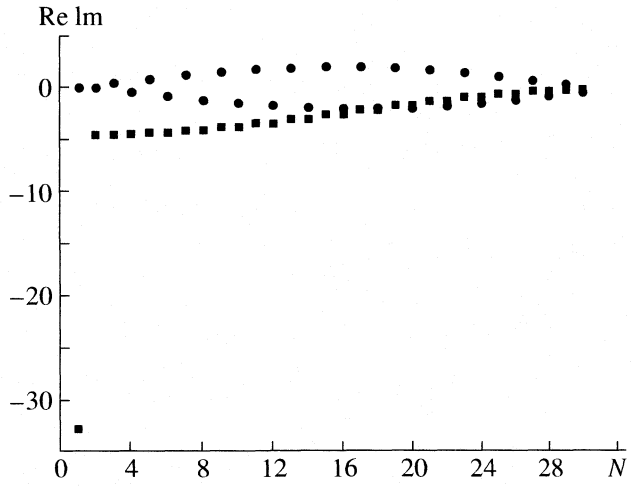


Рис. 3. Собственные вектора, соответствующие правой части системы уравнений (4) для случая $G = 30$. Действительной части (Re) соответствуют квадраты, мнимой части (Im) – кружки. Видно, что кружки образуют две дуги, симметричные относительно оса абсцисс, – решения оказываются комплексно сопряженными; N – номера корней уравнения по порядку.

образования новой фазы, – это эффективность столкновения самых малых частиц – мономеров, димеров и т.д. В этом случае предлагаемый метод расчета позволяет предсказать поведение параметров системы и определить временные масштабы ее изменения. Один из примеров протекания таких процессов – фотохимические превращения веществ с образованием конечного продукта, обладающего низкой летучестью. Такие процессы довольно часто встречаются в технологии [3].

Таким образом, предложен метод описания процессов нуклеации и конденсации в конечной дисперсной системе с источником пара. Конечность системы и стоки частиц приводят к возникновению периодического изменения ее параметров при выходе на стационарный режим. Собственные вектора правой части системы дифференциальных уравнений, описывающих конденсационный процесс, представляют собой комплексные числа, что соответствует колебательному процессу при выходе решения на стационарный режим – приближение к аттрактору. Это согласуется с периодическими изменениями параметров системы при приближении к аттрактору. Результаты подхода могут найти применение для объяснения изменений во времени параметров дисперсной системы, если в ней возникают процессы нуклеации, конденсации и испарения образовавшихся частиц (объемная конденсация в реакторах, атмосферные явления).

Авторы работы выражают благодарность Международному научно-техническому центру за поддержку работы в рамках проекта № 1908 и Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 07-05-01040).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sheldon K.* Friedlander Smoke, Dust, and Haze. Fundamentals of Aerosol Dynamics. N.Y., Oxford: Oxford University Press, 2000, 407 p.
2. *Kasper M., Sattler K., Siegmann K. et al.* // J. Aerosol Sci. 1999. V. 30. № 2. P. 217.
3. *Badger T.H.M., Dryden I.G.C.* // Trans. Faraday Soc. 1939. V. 35. P. 607.
4. *Пискунов В.Н.* Теоретические модели формирования аэрозоля. Саров: 2000, 208 с.
5. *Волощук В.М.* Кинетическая теория коагуляции. Л.: Гидрометеоиздат, 1984. 283 с.
6. *Lotka A.J.* Elements of Physical Biology. Baltimore: Williams & Wilkins Co., 1925.
7. *Volterra V.* Variazioni e fluttuazioni del numero d'individui in specie animali conviventi, Mem. R. Accad. Naz. Dei Lincei, Ser. Vl. 1926. V. 2.
8. *Lushnikov A.A., Kulmala M.* // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. P. 3157.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1173–1174

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.63

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО СЕЛЕНИДА СУРЬМЫ

© 2008 г. А. С. Пашинкин, А. С. Малкова, М. С. Михайлова

Московский институт электронной техники (Технический университет)

E-mail: pcfme@miee.ru

Поступила в редакцию 30.03.2007 г.

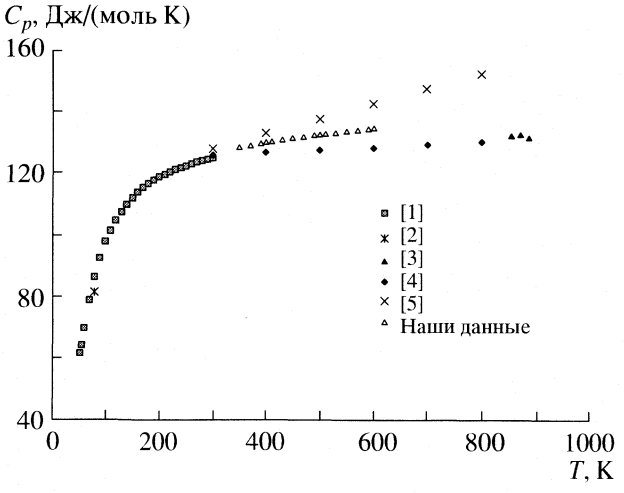
В интервале 53 K – $T_{пл}$ проанализированы литературные данные по теплоемкости твердого селенида сурьмы. На калориметре ДСМ-2М измерена теплоемкость Sb_2Se_3 в интервале 350–600 K. По экспериментальным данным рассчитаны зависимость $C_p = a + bT + cT^{-2}$ и термодинамические функции твердого Sb_2Se_3 для интервала 298.15–700 K.

Селенид сурьмы обладает полупроводниковыми свойствами и имеет ширину запрещенной зоны 1.2 эВ, применяется в фоторезисторах, фотоэлементах, электронно-лучевых приборах, а также в качестве легирующей добавки для термоэлектрических материалов. Низкотемпературная теплоемкость селенида сурьмы измерена в интервале 53 K – 300 K в [1], а при 80 K – в [2]. Высокотемпературная теплоемкость твердого селенида сурьмы измерена при 853, 863, 868 K [3], в интервале 300–900 K [4] и в интервале 300–800 K [5].

Данные [1–5] приведены на рисунке, а результаты [4, 5] – также в виде зависимости $C_p = f(T)$ в табл. 1. Как видно из рисунка, данные различных авторов, начиная с 400 K, расходятся особенно заметно при 700–850 K, различие достигает 20% при погрешностях измерений ~3–5%. Поэтому целесообразно провести новые определения C_p для селенида сурьмы выше 400 K.

Нами измерена теплоемкость твердого Sb_2Se_3 методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 350–600 K на приборе ДСМ-2М, погрешность измерений 3%. Методика измерений подробно описана в [6]. Образец Sb_2Se_3 синтезирован из сурьмы и селена марки "ос. ч.", взятых в стехиометрических количествах, в запаянных кварцевых ампулах, откачанных до 10^{-4} мм рт. ст. Их нагревали до 900 K, затем охлаждали в режиме выключенной печи. При измерениях выше 600 K наблюдалась сублимация Sb_2Se_3, поэтому мы ограничили свои измерения указанной температурой. Наши данные представлены в табл. 2 и на рисунке.

По данным табл. 2 были рассчитаны коэффициенты уравнения $C_p = a + bT + cT^{-2}$, а также принята во внимание величина C_{p298}, полученная из низ-



Температурная зависимость теплоемкости твердого селенида сурьмы.

Таблица 1. Коэффициенты уравнения C_p, Дж/(моль K) = $= a + bT + cT^{-2}$ для твердого Sb_2Se_3

T, K	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$
298–888	120.63	16.1	–1.8
300–900 [4]	123.34	8.55	–
300–888 [5]	103.223	87.6487	8.1524
300–700	125.01	17.7	–3.6

Примечание. В интервале 298–888 K уравнение $C_p(T)$ рассчитано нами по трем измерениям, выполненным в [3], и величине C_{p298}, найденной в [4].

Таблица 2. Экспериментальные значения теплоемкости Sb_2Se_3, Дж/(моль K)

T, K	C_p	T, K	C_p
350	128.3	490	132.2
370	128.9	500	132.4
390	129.5	510	132.6
400	129.8	530	133.1
410	130.1	550	133.5
430	130.7	570	133.9
450	131.2	590	134.4
470	131.7	600	134.6

Таблица 3. Термодинамические функции твердого Sb_2Se_3

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$, Дж/моль	S_T°, Дж/(моль K)	Φ_T'', Дж/(моль K)
298	126.2	–	211.3	211.3
400	129.8	12985	249.0	216.5
500	132.4	26189	278.2	225.8
600	134.6	39545	302.6	237.7
700	136.7	53111	323.5	247.6

котемпературных данных [1]. Полученные нами промежуточные значения между данными [4] и [5] позволяют отдать им предпочтение по сравнению с результатами [3–5].

Теплоемкость Sb_2Se_3 в интервале 0–53 K была рассчитана в работах [1, 7] при использовании функций Тарасова и Дебая с параметрами $\Theta = 298$ K и $\Theta_3 = 149$ K. Экспериментальные данные [1] и расчет [7] дают значения S_{298}° и $H_{298}^\circ - H_0^\circ$, соответственно равные 211.3 ± 1.3 Дж/(моль K) и 28225 ± 105 Дж/моль. Они использованы нами при расчете термодинамических функций твердого Sb_2Se_3 в интервале 298.15–700 K (табл. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жданов В.М.* // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 9. С. 2397.
2. *Гультяев П.В., Петров А.В.* // Физика тв. тела. 1959. Т. 1. № 3. С. 368.
3. *Glatz A.C., Cordo K.E.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 11. P. 3757.
4. *Blachnik R., Schneider A.* // J. Chem. Thermodynamics. 1971. V. 3. № 3. P. 227.
5. *Расулов С.М.* // Ibid. 1988. Т. 26. № 1. С. 81.
6. *Малкова А.С., Жаров В.В., Шмойлова Г.И., Пашинкин А.С.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 41.
7. *Тарасов В.В.* Проблемы физики стекла. 2-е изд. М.: Стройиздат, 1979. 254 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1175–1179

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.12+536.712

КОЭФФИЦИЕНТЫ СЖИМАЕМОСТИ СМЕСИ ВОДА – 2-ПРОПАНОЛ В ИНТЕРВАЛАХ ТЕМПЕРАТУР 278–323.15 K И ДАВЛЕНИЙ 1–1000 БАР

© 2008 г. Г. И. Егоров, Д. М. Макаров

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: gie@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 07.05.2007 г.

Измерены коэффициенты сжимаемости $k = (v_0 - v)/v_0$, бинарной системы вода – 2-пропанол во всей области составов в интервалах температур 278–323.15 K и давлений от атмосферного до 1000 бар. Полученные результаты представлены в таблице. Рассчитаны парциальные молярные коэффициенты сжимаемости компонентов. Найдено, что парциальный молярный коэффициент сжимаемости воды уменьшается с ростом концентрации спирта в смеси, и при составах $x > 0.5$–0.6 (x – мольная доля спирта) значение $\bar{k}_1$ становится отрицательным.

Термодинамические свойства бинарных водных смесей представляют значительный интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения. Системы вода–спирт удобны для изучения межмолекулярного взаимодействия в жидком состоянии – в такой системе можно варьировать количество и размеры гидрофобных и гидрофильных частиц, влиять на тип и природу взаимодействий между молекулами. Спиртовые системы широко применяются в качестве среды для хранения некоторых биообъектов, антифризов, добавок к моторному топливу и т.д.

Ранее коэффициенты сжимаемости смеси вода – 2-пропанол во всем интервале составов были измерены только при 298.15 K (38 составов) и 1000 атм (1013.25 бар) [1] и при 308.15 K (семь составов) при давлениях до 2000 атм (пять значений) [2, 3]. Коэффициенты сжимаемости индивидуального 2-пропанола были измерены в [4] при 298.15 K и до 1400 атм (10 значений) и в [5] при 273 K с шагом P = = 1000 кг/см^2 (980.66 бар) до 10000 кг/см^2 и при 323 и 368 K до 12000 кг/см^2. К сожалению, величины коэффициентов сжимаемости из этих работ трудно сравнить с измеренными в нашей работе из-за несоответствия параметров. Сравнение наших результатов с данными [1] при 1013 бар и 298.15 K (обработаны сплайном для соответствия нашим составам) показывает неплохое согласие (см. таблицу).

В настоящей работе измерены коэффициенты сжимаемости k смеси вода – 2-пропанол во всем интервале составов при температурах от 278.15 до 323.15 K и давлениях от атмосферного до 1000 бар. Измерения проводили при 12 составах смеси (x = = 0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.70, 0.90, 1.00), пяти температурах (278.15, 288.15, 298.15, 308.15 и 323.15 K) и пяти давлениях (101.11, 251.25, 501.50, 751.75, 1001.99 бар).

Измерения сжимаемости проводили с использованием пьезометров постоянного объема, выполненных из кварцевого стекла, на установке, описанной ранее [7, 6]. Объемы пьезометров и коэффициенты сжимаемости стекла определяли индивидуально для каждого пьезометра с использованием уравнений состояния для ртути и воды [8–10]. В методику загрузки сосуда высокого давления при температурах ниже 298 K были внесены изменения. Сначала пьезометр помещали в герметичный загрузочный сосуд, в котором создавали вакуум, с помощью которого в сосуд засасывался исследуемый раствор. Затем с находящимся внутри пьезометром загрузочный сосуд помещали в термостат, где раствор выдерживали до температурного равновесия. В том же термостате находились сосуд высокого давления с ртутью и отдельно резервуар с водой. После установления температурного равновесия пьезометр извлекали из загрузочного сосуда, быстро помещали в сосуд высокого давления, и затем туда наливали из резервуара воду. Таким образом избегали контакта воды, находящейся в сосуде высокого давления, и исследуемого раствора в пьезометре, так как внешний край капилляра пьезометра постоянно находился в ртути в утопленном состоянии. Герметизацию сосуда высокого давления производили без извлечения его из термостата с целью предотвращения колебаний температуры.

Температуру в термостате контролировали образцовыми термометрами со шкалой деления 0.01 K, погрешность поддержания температуры не превышала 0.01 K. Давление создавали и измеряли грузопоршневым манометром МП-2500 (класс точности 0.02%). Подъем и спуск давления проводили в течение времени, достаточного для соблюдения изотермичности процесса. Массу ртути определяли взвешиванием с точностью 5×10^{-5} г.

Коэффициенты сжимаемости ($k \times 10^2$) смеси вода – 2-пропанол в интервале температур 278–323.15 K (x – мольная доля 2-пропанола)

T, K	p, бар				
	101.11	251.26	501.50	751.75	1001.99
			$x = 0$		
278.15	0.484	1.183	2.277	3.291	4.225
288.15	0.461	1.126	2.172	3.146	4.054
298.15	0.446	1.091	2.106	3.053	3.937, 3.970 [1]
308.15	0.438	1.072	2.069	3.000	3.875
323.15	0.435	1.064	2.053	2.976	3.844
			$x = 0.025$		
278.15	0.452	1.104	2.043	2.994	3.848
288.15	0.432	1.052	2.018	2.917	3.769
298.15	0.426	1.041	2.016	2.912	3.701, 3.592 [1]
308.15	0.426	1.044	2.017	2.922	3.751
323.15	0.427	1.059	2.028	2.965	3.767
			$x = 0.050$		
278.15	0.399	0.998	1.889	2.813	3.550
288.15	0.399	0.995	1.870	2.722	3.517
298.15	0.412	1.012	1.898	2.777	3.560, 3.735 [1]
308.15	0.421	1.041	1.979	2.874	3.586
323.15	0.437	1.086	2.027	2.952	3.700
			$x = 0.075$		
278.15	0.390	1.000	1.865	2.721	3.357
288.15	0.408	1.014	1.897	2.783	3.505
298.15	0.434	1.059	1.973	2.852	3.575, 4.151 [1]
308.15	0.446	1.091	2.048	2.943	3.704
323.15	0.472	1.141	2.160	3.058	3.843
			$x = 0.100$		
278.15	0.426	1.051	1.925	2.780	3.406
288.15	0.445	1.077	2.000	2.843	3.606
298.15	0.462	1.124	2.088	2.990	3.701, 4.480 [1]
308.15	0.484	1.161	2.157	3.061	3.881
323.15	0.508	1.216	2.233	3.168	4.005
			$x = 0.200$		
278.15	0.511	1.242	2.327	3.170	4.119
288.15	0.534	1.274	2.413	3.379	4.287
298.15	0.557	1.325	2.499	3.511	4.440, 5.043 [1]
308.15	0.591	1.390	2.583	3.626	4.683
323.15	0.654	1.508	2.734	3.802	4.863
			$x = 0.300$		
278.15	0.606	1.437	2.655	3.635	4.580
288.15	0.632	1.493	2.755	3.802	4.801
298.15	0.649	1.534	2.837	3.971	5.003, 5.526 [1]
308.15	0.687	1.580	2.947	4.144	5.303
323.15	0.746	1.724	3.151	4.398	5.643

Таблица. Окончание

T, K	p, бар				
	101.11	251.26	501.50	751.75	1001.99
			$x = 0.400$		
278.15	0.680	1.594	2.914	3.981	4.948
288.15	0.709	1.658	3.034	4.185	5.226
298.15	0.734	1.726	3.166	4.393	5.482, 5.916 [1]
308.15	0.763	1.794	3.289	4.650	5.793
323.15	0.827	1.938	3.496	4.852	6.260
			$x = 0.500$		
278.15	0.723	1.720	3.114	4.274	5.260
288.15	0.753	1.781	3.234	4.535	5.543
298.15	0.786	1.854	3.452	4.725	5.875, 6.570 [1]
308.15	0.834	1.952	3.570	4.990	6.208
323.15	0.906	2.104	3.799	5.197	6.754
			$x = 0.700$		
278.15	0.794	1.917	3.569	4.927	5.924
288.15	0.838	2.002	3.698	5.149	6.204
298.15	0.904	2.142	3.919	5.372	6.563, 7.088 [1]
308.15	0.974	2.279	4.142	5.737	7.079
323.15	1.076	2.504	4.457	6.152	7.719
			$x = 0.900$		
278.15	0.861	2.091	3.902	5.392	6.443
288.15	0.917	2.203	4.099	5.594	6.763
298.15	1.013	2.411	4.373	5.821	7.136, 7.208 [1]
308.15	1.118	2.591	4.620	6.366	7.815
323.15	1.241	2.865	5.006	6.859	8.433
			$x = 1.000$		
278.15	0.899	2.186	4.089	5.539	6.672
288.15	0.949	2.287	4.234	5.740	7.041
298.15	1.048	2.492, 2.462 [4]	4.514	6.057	7.427, 7.344 [1]
308.15	1.156	2.693	4.798	6.613	8.094, 7.03 [2], 7.18 [3]
323.15	1.301	2.992	5.207	7.243	8.697, 7.73 [5]

Примечание. Данные [1] – при 1000 атм; [4] – при 250 атм; [2, 3] – при 303.15 K и 1000 атм; [5] – при 1000 кг/см^2.

В работе использовали свежеперегнанный бидистиллят, 2-пропанол марки "х.ч.", который дважды перегоняли, осушали по методике [11] и хранили над молекулярными ситами 4А. Содержание воды в спирте не превышало 0.05 мас. %. Водные растворы 2-пропанола готовили весовым методом с точностью 1×10^{-3} мол. % из дегазированных растворителей.

Коэффициенты сжимаемости k, представленные как

$$k = (v_0 - v)/v_0, \qquad (1)$$

где v_0 и v – удельные объемы системы вода – 2-пропанол соответственно при атмосферном давлении (p_0 = 1.01 бар) и давлении p, рассчитывали по выражению

$$k = 1 - \\ - [(V_{\text{пьез}} - V_{\text{кап}})(1 - k_{\text{ст}}) - V_{\text{рт}}(1 - k_{\text{ст}})]/V_{\text{пьез}}, \qquad (2)$$

где $V_{\text{пьез}}$ – объем пьезометра, $V_{\text{кап}}$ – объем капилляра, $V_{\text{рт}}$ – объем ртути соответственно при атмосферном давлении и температуре эксперимента; $k_{\text{ст}}$ – коэффициент сжимаемости стекла и $k_{\text{рт}}$ – коэффициент сжимаемости ртути при давлении и

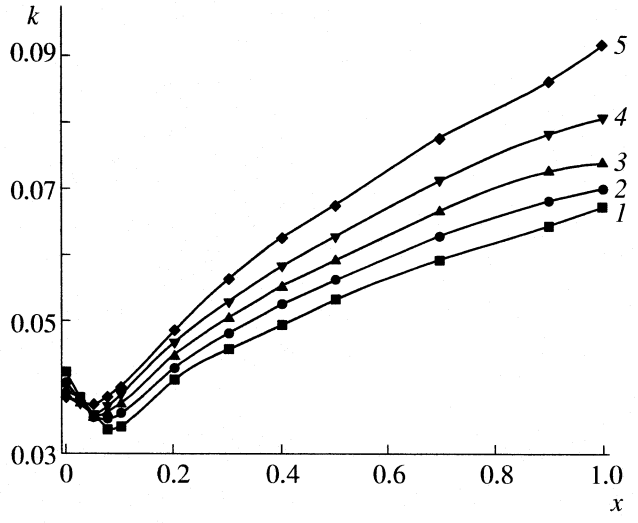


Рис. 1. Зависимости коэффициентов сжимаемости k смеси вода – 2-пропанол от состава при 1000 бар и различных температурах: *1* – 278.15, *2* – 288.15, *3* – 298.15, *4* – 308.15, *5* – 323.15 K (x – мольная доля 2-пропанола).

температуре эксперимента. Коэффициенты сжимаемости смеси вода – 2-пропанол, полученные из серии трех измерений и приведенные к средней величине, представлены в таблице. Максимальная погрешность в величинах k не превышает ±0.2%. Удельные объемы системы вода – 2-пропанол при атмосферном давлении были измерены нами ранее [12].

Парциальные молярные коэффициенты сжимаемости компонентов – воды ($\bar{k}_1$) и 2-пропанола ($\bar{k}_2$) – рассчитывали с использованием парциальных мольных объемов компонентов смеси, найденных по методике [13], по уравнениям

$$\bar{k}_1 = (\bar{V}_1^0 - \bar{V}_1)/\bar{V}_1^0, \quad (3)$$

$$\bar{k}_2 = (\bar{V}_2^0 - \bar{V}_2)/\bar{V}_2^0, \quad (4)$$

где $\bar{V}_1$, и $\bar{V}_2$ – соответственно парциальные мольные объемы воды и 2-пропанола, $\bar{V}_i$ и $\bar{V}_i^0$ – парциальные мольные объемы при давлениях p и p_0. Для иллюстрации на рисунках данные по сжимаемости были приведены к 1000 бар путем описания экспериментальных данных полиномом третьей степени.

На рис. 1 приведены зависимости коэффициента k от состава смеси вода – 2-пропанол при 1000 бар в интервале температур 278.15–323.15 K. Как видно, зависимости $k = f(x)$ при постоянном давлении проходят через минимум в области малых концентраций спирта. Такая зависимость типична для системы вода – неэлектролит, молекулы компонентов которой содержат гидрофобные

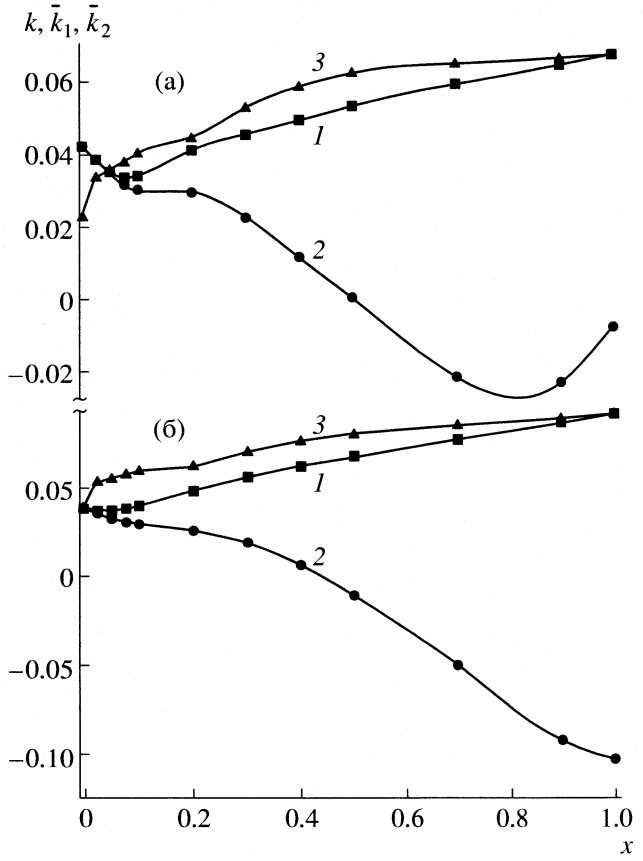


Рис. 2. Зависимости коэффициентов сжимаемости смеси (k) и парциальных молярных коэффициентов сжимаемости воды ($\bar{k}_1$) и 2-пропанола ($\bar{k}_2$) при 1000 бар, 278.15 K(а) и 323.15 K (б); *1* – k, *2* – $\bar{k}_1$, *3* – $\bar{k}_2$ (x – мольная доля 2-пропанола).

группы [14–16]. Следовательно, на зависимостях $k = f(x)$ влияние двух гидрофобных CH_3-групп молекулы 2-пропанол превалирует над действием ее одной гидрофильной OH-группы при всех давлениях. С увеличением давления минимум на кривой смещается в сторону бóльших концентраций спирта, а с увеличением температуры – в сторону меньших концентраций. Подобные изменения связаны, прежде всего, с изменениями структуры воды, ее особенностями [17, 18].

На рис. 2 приведены зависимости коэффициентов сжимаемости k и парциальных молярных коэффициентов сжимаемости воды и 2-пропанола от состава при 1000 бар и 278.15 и 323.15 K. Парциальные мольные коэффициенты сжимаемости 2-пропанола положительны во всей области составов и с повышением концентрации спирта в смеси, а также с ростом температуры – увеличиваются. Парциальный молярный коэффициент сжимаемости воды уменьшается с ростом концентрации спирта в смеси, и при составах $x > 0.5$–0.6 становится отрицательным, т.е. в области зна-

чений, где $\bar{k}_1 < 0$, вода способствует сжатию системы, причем это свойство с ростом давления усиливается. При составе смеси $x \approx 0.7$–0.9 зависимость $\bar{k}_1 = f(x)$ проходит через минимум при всех температурах, кроме 323.15 K, и с ростом давления указанный минимум проявляется более явно, что позволяет сделать предположение о иной роли воды в межмолекулярном взаимодействии в этой смеси при больших концентрациях спирта.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-96322а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moriyoshi T., Morishita Y., Inubushi H.* // J. Chem. Thermodynamics. 1977. V. 9. P. 577.
2. *Stutchbury J.* // Aust. J. Chem. 1956. V. 9. P. 536.
3. *Hamann S.D., Smith F.* // Ibid. 1971.V. 24. P. 2431.
4. *Moriyoshi T., Inubushi H.* // J. Chem. Thermodynamics. 1977. V. 9. P. 587.
5. *Бриджмен В.П.* Физика высоких давлений. Л.: ОНТИ, 1935. 403 с.
6. *Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М., Крестов Г.А.* // Развитие технологии промышленных синтетических сверхтвердых материалов и создание оборудование. Минск, 1990. С. 61.
7. *Грузнов Е.Л., Колкер А.М., Грузнов Л.П., Егоров Г.И.* // Устройство для измерения объемной прочности жидкости: А.с. 1636724 СССР. // Б.И. 1991. № 11. С. 123.
8. *Kell G.S., Whaley E.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 9. P. 3496.
9. *Grindley T., Lind J.E.* // Ibid. 1971. V. 54. P. 3983.
10. *Chen Ch.-T., Fine R.A., Millero F.J.* // Ibid. 1977. V. 66. № 5. P. 2142.
11. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
12. *Егоров Г.И., Афанасьев В.Н., Колкер А.М.* // Журн. общ. химии. 2004. Т. 74. № 2. С. 194.
13. *Егоров Г.И., Сырбу А.А., Колкер А.М.* // Там же. 2002. Т. 72. № 7. С. 1135.
14. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. М.: Химия, 1983. 264 с.
15. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1989. 312 с.
16. *Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н., Бартель Й.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1456.
17. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2003. 404 с
18. *Зацепина Г.Н.* Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1998. 184 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1180–1182

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123:542.61

ФАЗОВЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА–ХЛОРИД АММОНИЯ–СИНТАМИД-5

© 2008 г. А. Е. Леснов*, О. С. Кудряшова, С. А. Денисова**, А. В. Чепкасова***

**Российская академия наук, Уральское отделение, Институт технической химии, Пермь*

***Пермский государственный университет*

E-mail: cheminst@mpm.ru

Поступила в редакцию 23.05.2007 г.

На основе рефрактометрических измерений построена изотерма растворимости тройной системы H_2O–NH_4Cl–синтамид-5 при 298 K. Обнаружена область двухфазного жидкого равновесия, существующая в широком интервале pH при концентрации неорганических кислот от 10 до 2 моль/л. Изучено межфазное распределение ряда ионов металлов. Найдены условия количественного извлечения таллия(III) и галлия.

Проблема повышения безопасности экстракционных процессов может быть решена путем использования экстракционных систем, не содержащих органический растворитель и другие токсичные компоненты. Например, при введении некоторых неорганических солей в раствор полиэтиленгликоля (ПЭГ) с молярной массой 1000–3000 происходит расслаивание на две жидкие фазы [1]. Ионы металлов могут экстрагироваться в фазу ПЭГ в присутствии неорганических анионов-комплексообразователей или различных водорастворимых комплексообразующих реагентов [2].

Промышленностью выпускается широкий ассортимент поверхностно-активных веществ (ПАВ), в том числе синтамид-5 (полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов синтетических жирных кислот общей формулы $C_nH_{2n+1}CONH(C_2H_4O)_mH$, где $n = 10–16$, $m = 5–6$). Это вещество является малотоксичным, биоразлагаемым [3], относительно дешевым, его водные растворы способны расслаиваться на две жидкие фазы при введении различных неорганических солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изотерму растворимости тройной системы вода – хлорид аммония – синтамид-5 получали изотермическим методом сечений при 298 K [4]. Исследовали семь сечений треугольника состава системы. Шесть сечений исходят из вершины H_2O на сторону твердых компонентов в точки с соотношениями синтамид-5 : NH_4Cl (мас. %) 20:80, 30:70, 40:60, 60:40, 80:20, 90:10; одно изогидрическое сечение с содержанием воды 80 мас. %. В качестве измеряемого физического свойства использовали показатель преломления жидкой фазы, который измерялся на рефрактометре ИРФ-454Б. Границы фазовых переходов определяли по переломам на кривой зависимости показателя преломления от концентрации. Фактически система является условно трехкомпонентной, поскольку синтамид-5 представляет собой смесь гомологов и имеет в составе технологические примеси.

Для определения экстракционной эффективности систем изучено распределение в них некоторых ионов металлов. Экстракцию проводили в делительных воронках, в которые помещали 1.5 г синтамида-5, 7.5 мл 20%-ного раствора хлорида аммония, 2 мл 0.1 моль/л соли металла, необходимую кислотность создавали добавлением раствора серной кислоты, доводили общий объем системы до 20 мл дистиллированной водой и интенсивно встряхивали в течение 3 мин. Распределение ионов металлов между фазами изучали комплексонометрически. Для этого экстракт количественно переносили в колбу для титрования, растворяли в 50–70 мл дистиллированной воды, добавляли буферный раствор с требуемым значением pH и титровали 0.025 моль/л раствором ЭДТА в присутствии соответствующего металлохромного индикатора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Водный раствор синтамида-5 расслаивается на две прозрачные жидкие фазы под действием NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, $KHCO_3$, $NaNO_3$, NaBr, $LiNO_3 \cdot 3H_2O$. В случае NH_4NO_3, $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4F, KSCN, LiCl, LiBr наблюдается расслаивание с непрозрачным верхним слоем в виде эмульсии.

На изотерме растворимости трехкомпонентной системы вода – хлорид аммония – синтамид-5 при 298 K установлены следующие фазовые области (рис. 1): L – гомогенных растворов; $L_1 + L_2$ –

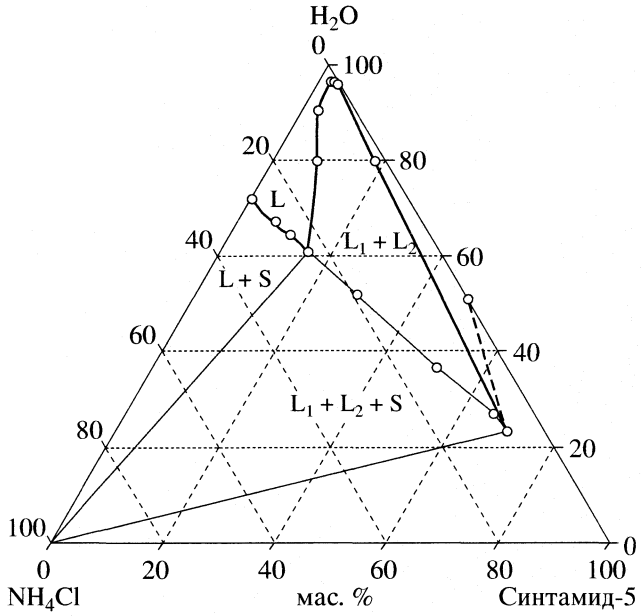


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы синтамид-5–хлорид аммония–вода при 298 K.

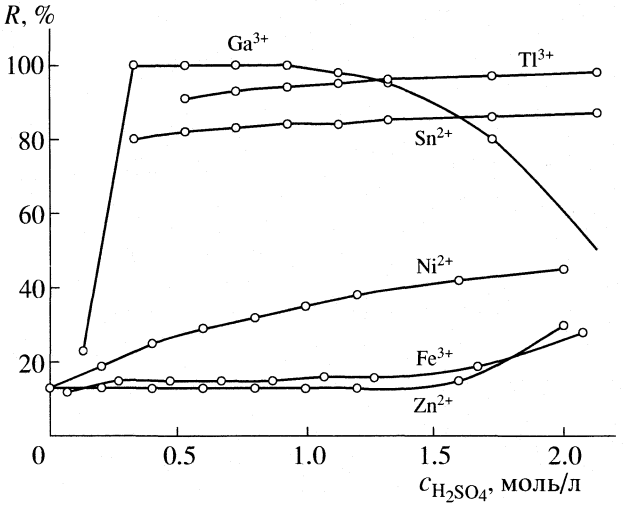


Рис. 2. Распределение ионов металлов 1×10^{-4} моль в системе H_2O–синтамид-5–NH_4Cl–H_2SO_4.

расслаивания; $L_1 + L_2 + S$ – монотектического равновесия; L + S – кристаллизации соли. Растворимость в воде синтамида–5 – 49.0 мас. %, хлорида аммония – 27.8 мас. % [5]. Соль в ПАВ не растворяется. В области вблизи вершины ПАВ исследования не проводили, так как там наблюдается высокая вязкость растворов и, как следствие, медленное установление равновесия. Область расслаивания располагается вблизи водной вершины треугольника состава, что является преимуществом для целей экстракции – концентрация реактивов в рабочих растворах невелика. Фаза ПАВ представляет собой прозрачную, подвижную жидкость бледно-желтого цвета, которая находится над водной фазой. Расслаивание сохраняется в интервале соотношения ПАВ : соль (мас. %) от 30:70 до 95:5.

Для дальнейшего изучения экстракционных равновесий выбрана точка на изоконцентрате с содержанием воды 80% и соотношением синтамид-5: NH_4Cl, равным 1:1. В системе, содержащей по 1.5 г синтамида-5 и высаливателя при общем объеме 20 мл, объем фазы ПАВ составляет 2.2 мл. Значение pH водной фазы 6.8. Расслаивание сохраняется при добавлении воды до 100 мл.

Область расслаивания существует в достаточно широком интервале кислотности. Объем фазы ПАВ остается постоянным до 1.2 моль/л концентрации H_2SO_4 и до 1.6 моль/л концентрации HCl. При дальнейшем введении кислот ее объем начинает увеличиваться, и при концентрации 2.2 моль/л система становится гомогенной. Фазы системы остаются прозрачными при всех концентрациях неорганических кислот.

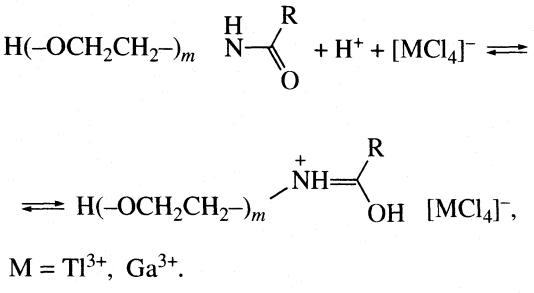
Расслаивание сохраняется и в щелочной среде. При введении NaOH до 1.7 моль/л концентрации объем фазы ПАВ практически не изменяется. Присутствие аммиака до 3.3 моль/л концентрации также не влияет на изменение соотношения объема фаз. После установления равновесия фазы остаются прозрачными. При увеличении концентрации NH_3 до 7 моль/л происходит увеличение объема фазы ПАВ до 3.4 мл.

Таким образом, система вода – хлорид аммония – синтамид-5 имеет область двухфазного жидкого равновесия в широком интервале значений pH при концентрации неорганических кислот от 10 до 2 моль/л.

Изучено распределение 1×10^{-4} моль ионов металлов в зависимости от концентрации неорганических кислот в системе вода – хлорид аммония – синтамид-5. В отсутствие неорганической кислоты в данной системе экстракция ионов металлов неколичественная. Степень извлечения составляет, %: Ga – 23, Zn – 13, Ni – 13, Fe – 12, Cu – 10, Cd – 4. Результаты экстракции ионов металлов в зависимости от концентрации серной кислоты представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, наибольший интерес представляет экстракция таллия(III) и галлия, количественно извлекающихся в интервале концентраций серной кислоты 0.2–0.8 моль/л. Увеличение кислотности до 2 моль/л приводит к увеличению экстракции большинства элементов, кроме галлия. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты невозможно, так как происходит гомогенизация системы.

Наиболее вероятный механизм экстракции, по которому происходит извлечение ионов металлов, – анионообменный. Молекула синтамида-5 содержит способную к протонированию функциональную амидную группу. В кислых средах об-

разуется макрокатион, образующий с хлоридным ацидокомплексом металла экстрагируемый ионный ассоциат:



$M = Tl^{3+}, Ga^{3+}$.

Замена серной кислоты на хлороводородную приводит к снижению экстракции ионов металлов, возможно, за счет образования многозарядных ацидокомплексов. Максимальное извлечение таллия (III) в системе с HCl составляет 96% при концентрации кислоты 1.2 моль/л. При меньших концентрациях HCl экстракт мутный.

Несмотря на то, что амидная функциональная группа обладает способностью к комплексообразованию, степень извлечения элементов из нейтральных и аммиачных растворов незначительна (не превышает 10% для меди и 14% для никеля) при всех изученных концентрациях аммиака.

Таким образом, расслаивающаяся система вода – хлорид аммония – синтамид-5, не содержащая токсичных и пожароопасных компонентов, может использоваться для целей экстракции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-96013-Урал).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зварова Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 1. С. 107.
2. *Нифантьева Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А.* // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 8. С. 1368.
3. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевого. Л.: Химия, 1979. 376 с.
4. *Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В.* Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Саратовск. ун-т, 1969. 240 с.
5. *Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л.: Химия, 1972. 248 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1183–1186

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123

РАСТВОРИМОСТЬ ФУЛЛЕРЕНА C_{70} В РЯДУ ОДНООСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$ (n = 1–9) В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 20–80°C

© 2008 г. К. Н. Семенов*, Н. А. Чарыков, О. В. Арапов**, В. А. Кескинов**, А. К. Пятрман**, М. С. Гутенев**, О. В. Проскурина***, М. Ю. Матузенко***, В. В. Клепиков*****

**Санкт-Петербургский государственный университет*

***ЗАО "Инновации Ленинградских институтов и предприятий", Санкт-Петербург*

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

E-mail: semenov1986@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.06.2007 г.

Изучена изотермическая (при 20°C) растворимость фуллерена C_{70} в гомологическом ряду одноосновных карбоновых кислот $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$ (n = 1–9), а также политермическая растворимость (в интервале температур 20–80°C) фуллерена C_{70} в гомологическом ряду одноосновных карбоновых кислот $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$ (n = 4–9). Приведены и охарактеризованы соответствующие диаграммы растворимости.

Данная статья является продолжением цикла работ, начатых нами в статьях [1, 2], и посвящена изучению растворимости индивидуального легкого фуллерена C_{70} в гомологическом ряду предельных неразветвленных кислот.

Изучение растворимости фуллеренов играет первостепенную роль в развитии способов кристаллизационного и экстракционного выделения последних из фуллереновой сажи или фуллереновой смеси, разработке методов хроматографического и предхроматографического разделения фуллереновой смеси, а также для изучения химических реакций с участием фуллеренов [1–5].

Следует выделить явную недостаточность литературных данных о растворимости C_{70} (растворимость изучена только приблизительно в 20 растворителях, а с учетом новой работы [2] – в 30 растворителях), связанную, по-видимому, с относительно малой доступностью последнего.

В работе [6] (в которой была изучена растворимость другого легкого фуллерена C_{60} и промышленной фуллереновой смеси (C_{60} : C_{70} : $C_{n>70}$ = 65 : : 32 : 3 мас. %) в тех же одноосновных карбоновых кислотах отмечена немонотонная температурная зависимость растворимости индивидуального фуллерена C_{60}, а также компонентов твердого раствора замещения, связанная с образованием в твердой фазе моносольватированного $C_{60} \cdot C_{n-1}H_{2n-1}COOH$ (в случае бинарных систем C_{60}–карбоновая кислота), а также моносольватов твердых растворов $(C_{60})_x(C_{70})_{1-x} \cdot C_{n-1}H_{2n-1}COOH$ (в случае тройных систем C_{60}–C_{70}–карбоновая кислота).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований использовался фуллерен C_{70} чистотой 99.5 мас. % с основной определяемой примесью C_{60} в C_{70} – ~0.5 мас. %, производства ЗАО "ИЛИП" (Санкт-Петербург), *о*-ксилол ("ч.д.а."), а также гомологический ряд одноосновных карбоновых кислот $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$ (n = 1–9) марки "х.ч." с концевыми карбоксильными группами.

В данной работе экспериментальное изучение изотермической и политермической растворимости индивидуального фуллерена (C_{70}), в ряду кислот в диапазоне температур 20–80°C проводилось методом изотермического насыщения в термостатируемом шейкере (подробнее – см. работу [2]).

Определение концентраций после каждого этапа насыщения индивидуальным фуллереном C_{70} проводилось спектрофотометрическим методом на спектрофотометре SPECORD M-32 при длинах волн λ = 335.5 и 472.0 нм (подробнее – см. работу [2]).

Данные по содержанию растворителя в кристаллосольватах получены следующим образом: свежевыпавшую из соответствующего раствора карбоновой кислоты твердую фазу двукратно промывали этиловым спиртом, затем высушивали при температуре 20°C в течение 30 мин, после чего полученную твердую фазу взвешивали. После этого твердая фаза многократно промывалась в аппарате Сокслета этиловым спиртом (при 78°C, 1 атм) и просушивалась в вакууме (0.1 мм рт. ст.) при температуре 200°C в течение 1 ч, а затем повторно

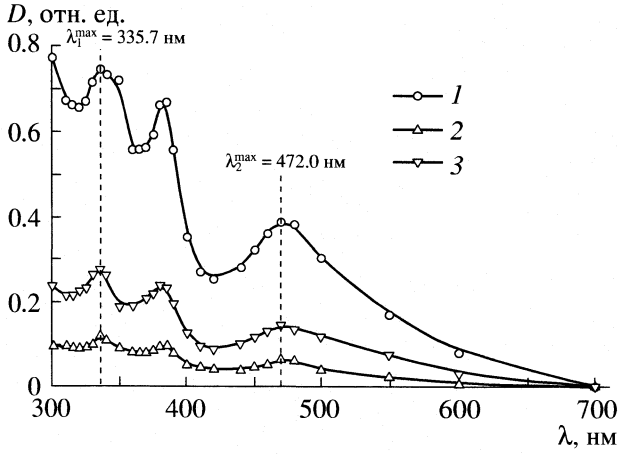


Рис. 1. Примеры оптических спектров растворов C_{70} в одноосновных карбоновых кислотах $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$: энантовой (*1*), пеларгоновой (*2*) и каприловой (3). Во всех случаях применялось разбавление *о*-ксилолом 1:25, раствор сравнения – соответствующая кислота в *о*-ксилоле того же разбавления; *D* – оптическая плотность (отн. ед.), λ – длина волны (нм).

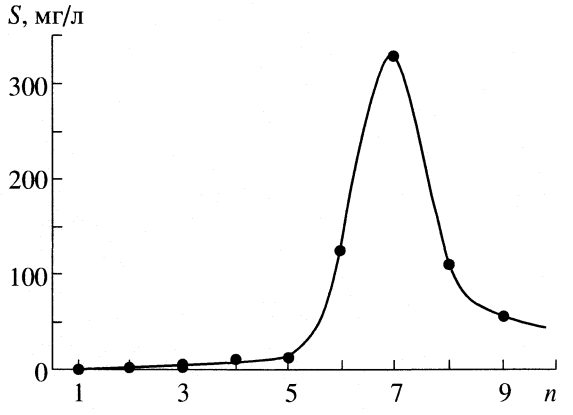


Рис. 2. Изотерма растворимости C_{70} в ряду одноосновных карбоновых кислот $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$ (n = 1–9) при 20°C; *S* – растворимость (мг/л), *n* – число атомов углерода в кислоте $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$.

взвешивалась. По изменению массы твердой фазы определялось содержание растворителя в исходном кристаллосольвате (или твердом растворе фуллеренов на его основе).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 для примера изображены электронные спектры поглощения индивидуального фуллерена C_{70} в произвольных трех карбоновых кислотах. Хорошо видно, что полученные спектры весьма устойчивы и полностью соответствуют спектрам поглощения легких фуллеренов в однокомпонентных ароматических растворителях – бензоле, толуоле, *о*-ксилоле, *о*-дихлорбензоле и т.д. [7]. Поэтому применение эмпирической формулы для расчета концентраций C_{70}, полученной в работе [2], в данном случае вполне оправдано.

На рис. 2 представлена изотерма растворимости C_{70} в гомологическом ряду карбоновых кислот $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$ (n = 1–9). Отметим довольно необычный ход изотермы растворимости (хотя ранее он уже наблюдался нами в гомологическом ряду *н*-алканолов-1 [2]), на кривой зависимости концентрации C_{70} в насыщенных растворах (мг/л) от числа атомов углерода в кислоте отчетливо проявляется максимум растворимости для кислоты $C_6H_{13}COOH$.

На рис. 3 приведены полученные шесть политерм растворимости, в таблице отражены полученные изотермические и политермические экспериментальные данные о растворимости C_{70}.

Отметим довольно близкую форму температурных зависимостей растворимости C_{70} – во всех случаях наблюдается монотонный рост растворимости с ростом температуры. Все диаграммы состоят из двух ветвей растворимости, одна из которых (низкотемпературная) отвечает кристаллизации бисольвата фуллерена $C_{70} - C_{70} \cdot 2C_{n-1}H_{2n-1}COOH$, а другая – кристаллизации несольватированного

Растворимость фуллерена C_{70} (мг/л) в одноосновных карбоновых кислотах $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$ при различных температурах

Растворитель	20°C	30°C	40°C	50°C*	60°C	70°C	80°C
Масляная	13.3	16.1	18.5	22.1	37.1	36.1	47.9
Валериановая	13.8	19.7	21.7	25.9	30.9	33.4	38.9
Капроновая	125	131	140	146	150	150	154
Энантовая	330	357	380	381	401	447	439
Каприловая	110	135	152	153	154	154	166
Пеларгоновая	56.2	56.9	58.1	57.1	84.0	101	117

Примечание. Растворимость C_{70} в случае муравьиной, уксусной и пропионовой кислот при 20°C равна 0.1, 1.7 и 4.0 мг/л соответственно (при других температурах не определена).
При температурах выше 50°C равновесная твердая фаза – несольватированный C_{70}, при температурах ниже 50°C – твердые бисольваты состава $C_{70} \cdot 2C_{n-1}H_{2n-1}COOH$.

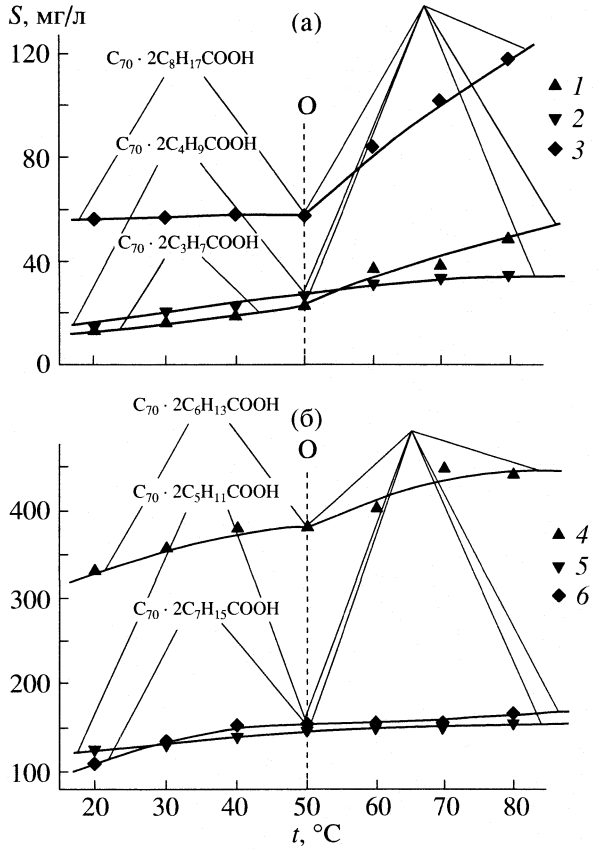


Рис. 3. Политерма растворимости C_{70} в ряду одноосновных карбоновых кислот $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$ (n = 4–9); а – n = 4(*1*), 5 (*2*), 9 (*3*); б – n = 6 (*4*), 7 (*5*), 8 (*6*).

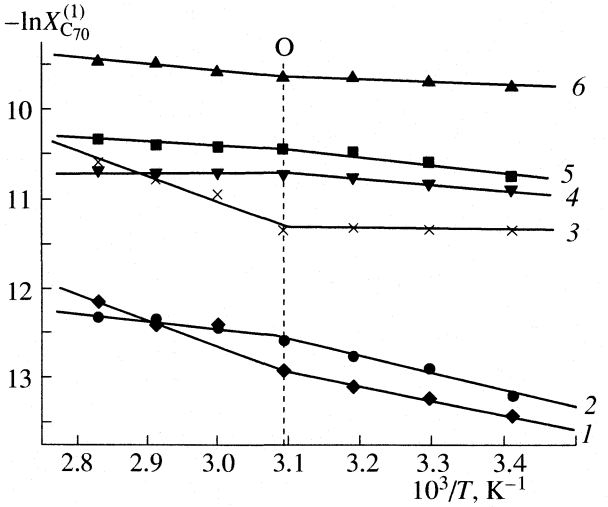


Рис. 4. Зависимости логарифма мольной доли C_{70} в насыщенном растворе от обратной температуры в ряду одноосновных карбоновых кислот $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$ (n = 4–9): масляной (*1*), валериановой (*2*), пеларгоновой (*3*), капроновой (*4*), каприловой (*5*), энантовой (*6*).

C_{70}. Все диаграммы содержат по одной нонвариантной точке (О на рис. 3) так называемого проходного типа [8, 9], отвечающей насыщению сразу обеими твердыми фазами.

Примечательным является то, что общий ход политермических зависимостей, изображенных на рис. 3, является достаточно характерным для C_{70} и вполне согласуется с имеющимися литературными данными [10].

На рис. 4 представлена зависимость логарифма мольной доли C_{70} в насыщенном растворе от обратной температуры (K). Обращает на себя внимание выраженная линейность этих зависимостей, что, в свою очередь, свидетельствует о постоянстве коэффициента активности C_{70} в насыщенных бинарных растворах (в независимости от температуры и концентрации самого фуллерена). Следует отметить, что в случае растворов C_{60} постоянство коэффициентов активности было отмечено и ранее [2, 3, 11].

В заключение отметим, что само образование твердых кристаллосольватов при температурах выше ~20°C не является слишком неожиданным (см., например, работу [12]), хотя, конечно, образование таких сольватов для другого фуллерена – C_{60} является заметно более типичным. Ранее в аналогичных бинарных системах C_{70}–*н*-алканол-1 (C_1–C_{11}) нами отмечалось отсутствие образования твердых кристаллосольватов C_{70} вплоть до температур 20°C [2]. В случае систем C_{70}-карбоновые кислоты такие сольваты, как мы видим, образуются на протяжении всего изученного гомологического ряда (C_4–C_9), что возможно связано с существенно большей полярностью соответствующих карбоновых кислот по сравнению со спиртами. Интересной особенностью является также то, что все твердые кристаллосольваты фуллерена C_{70} диссоциируют по схеме:

$$C_{70} \cdot 2C_{n-1}H_{2n-1}COOH(\text{тв.}) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_{70}(\text{тв.}) + 2C_{n-1}H_{2n-1}COOH(\text{ж}) \qquad (1)$$

приблизительно при одной и той же температуре – $T^{dis} = 50 \pm 2$°C (см. рис. 3, 4). Такое постоянство, которое не может требоваться с точки зрения термодинамики гетерогенных систем, например дифференциального обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса [13], является топологической особенностью политермических диаграмм растворимости (фрагментов диаграмм плавкости) конкретных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Семенов К.Н., Пяртман А.К., Кескинов В.А. и др.* // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 1. С. 39.
2. *Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Арапов О.В.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. В печати.
3. *Korobov M.V., Smith A.L.* Solubility of Fullerenes. A JOHN WIELY & SONS, INC. 2000. P. 53.

4. *Zhou X.* // Fullerene Science and Technology. 1997. V. 5. P. 285.
5. *Beck M.* // Pure a. Appl. Chem. 1998. V. 70. № 10. P. 1881.
6. *Семенов К.Н., Чарыков Н.А., Пяртман А.К. и др.* // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 3. С. 456.
7. *Ponomarev A.N., Yudovich M.E., Charykov N.A. et al.* // Opt. a. Spectr. 2000. V. 88. № 2. P. 195.
8. *Чарыков Н.А., Шахматкин Б.А., Чарыкова М.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1562.
9. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В.* // Там же. 1998. Т. 72. № 10. С. 1746.
10. *Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В.* // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195.
11. *Ruelle P., Farina-Cuendet A., Kesselring U.W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 118. P. 1777.
12. *Коробов М.В., Миракьян А.Л., Авраменко Н.В. и др.*// Докл. АН. 1996. Т. 349. № 3. С. 346.
13. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Кн. I. Т. 1, 3. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 467 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1187–1189

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.1+547.1

ЗАВИСИМОСТЬ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР (ЖИДКОСТЬ–ПАР) БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ 1,3,5-ТРИМЕТИЛАДАМАНТАН – 1,3-ДИМЕТИЛАДАМАНТАН ОТ СОСТАВА

© 2008 г. В. С. Саркисова, А. Г. Назмутдинов, Е. В. Алекина

Самарский государственный технический университет

E-mail: kinterm@samgtu.ru

Поступила в редакцию 06.06.2007 г.

Ампульным методом в полном диапазоне составов определены критические (жидкость–пар) температуры смеси 1,3,5-триметиладамантана с 1,3-диметиладамантаном. Показано, что зависимость критических температур смесей от мольного и массового состава линейна в пределах ±0.7 K. На основе экспериментальных критических температур смесей метиладамантанов дана оценка критических температур *цис-* и *транс*-1,4-диметиладамантанов.

Критическая температура индивидуального вещества (T_c) является базовым свойством большинства современных методов прогнозирования, основанных на принципе соответственных состояний [1, 2]. Качество сведений по T_c во многом определяет достоверность прогноза большинства свойств, зависящих от межмолекулярных взаимодействий. Однако пополнение экспериментальной базы данных, особенно по критическим температурам смесей (T_{cm}), происходит крайне медленно из-за трудоемкости эксперимента и необходимости использовать высокочистые вещества. По этой причине большое внимание уделяется развитию методов прогнозирования T_c, что невозможно без наличия экспериментальных сведений для принципиально важных в теоретическом плане структур и их смесей.

Так, значительный интерес представляет класс каркасных соединений, наиболее яркими представителями которого являются производные адамантана. Ранее нами были экспериментально определены критические температуры индивидуальных 1,3,5-триметил- (1,3,5-ТМА) и 1,3-диметиладамантанов (1,3-ДМА) и их смесей с циклогексаном [3]. Выявлено, что для таких смесей характерны высокие значения избыточных критических температур (T^E_{cm}) – максимальные величины T^E_{cm} составили 19.6 K для 1,3-ДМА и 21.3 K для 1,3,5-ТМА в смеси с циклогексаном.

В настоящей работе база данных по критическим температурам смесей каркасных соединений дополнена экспериментально определенными T_{cm} 1,3,5-ТМА, 1,3-ДМА, *цис-* и *транс*-1,4-ДМА. На основе выявленных закономерностей выполнена оценка T_c индивидуальных *цис-* и *транс*-1,4-ДМА, синтез и особенно выделение которых в индивидуальном виде затруднены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения эксперимента использовали синтезированные в лаборатории препараты 1,3-ДМА и 1,3,5-ТМА с чистотой 99.9% (газохроматографический метод), методика синтеза описана в [3].

В качестве базовой рабочей смеси, содержащей *цис-* и *транс*-1,4-ДМА, использовали фракцию следующего состава (мас. %): 1,3-ДМА – 49.00, 1,3,5-ТМА – 5.35, смесь *цис-* и *транс*-1.4-ДМА – 44.45. Остаток – неидентифицированные соединения. Учитывая, что указанную узкую фракцию выделили при четкой ректификации продуктов изомеризации пергидроаценафтенов, можно сделать вывод, что неидентифицированные соединения являются изомерными метиладамантанами и имеют критические температуры, близкие к T_c основных компонентов фракции. При работе с расчетными методами концентрации неидентифицированных компонентов отнесены к наиболее тяжелокипящим компонентам смеси – *цис-* и *транс*-1,4-ДМА.

Критические (жидкость–пар) температуры определены ампульным методом по исчезновению мениска – при нагревании и появлению мениска – при охлаждении. Схема установки и процедура эксперимента приведены в [3].

Качество ряда исследованных составов контролировали до и после эксперимента газохроматографическим методом. Результаты контроля состава исследуемых веществ до и после измерения T_c, значения критических температур и продолжительность исследования приведены в таблице. Все исследованные смеси метиладамантанов показали себя как термически стабильные в условиях длительного пребывания в зоне критических и околокритических температур.

Результаты исследования критических температур (T_{cm}) смесей метиладамантанов

$x_1/x_2/\ldots$, мас. %		τ (опыт), мин	$T_{cm.\ опыт}$, K	$T_{cm.\ опыт} - T_{cm.\ расч}$, K		
До опыта	После опыта			I	II	III
1,3,5-ТМА–1,3-ДМА ($A_1 = -0.099$, $A_2 = 1.5580$, $A_3 = -7.4196$, $/T^E_{cm.\ ср}/ = 0.1$)						
0.0/99.9	0.0/98.6		706.7	0.0	0.0	0.0
1.68/98.32*	–	75	706.5 ± 0.1	–0.1	–0.1	–0.1
12.65/87.35*	–	220	705.6 ± 0.2	–0.5	–0.5	–0.4
23.13/76.87*	–	150	705.2 ± 0.4	–0.5	–0.5	–0.3
34.90/65.10*	35.03/63.54	163	704.3 ± 0.2	–0.8	–0.8	–0.5
46.27/53.73*	46.07/51.94	1047	704.8 ± 0.1	0.2	0.2	0.4
62.77/37.23*	–	360	703.8 ± 0.7	0.1	0.0	0.3
68.59/31.41*	68.28/30.25	337	703.4 ± 0.3	–0.1	–0.1	0.1
69.15/30.85*	68.23/31.02	336	703.2 ± 0.1	–0.2	–0.3	0.0
99.9/0.0	98.5/0.0		701.9	0.0	0.0	0.0
Средняя абсолютная погрешность, $/T^E_{cm.\ ср}/$, K				0.2	0.2	0.2
1,3-ДМА–1,3,5-ТМА – сумма *цис-* и *транс*-1,4-ДМА						
49.00/5.35/44.45	50.00/4.94/42.51	200	711.8 ± 0.1	0.3	0.3	
67.52/3.08/28.66	–	210	709.5 ± 0.1	–0.3	–0.3	
88.14/1.10/10.30	–	120	707.6 ± 0.3	–0.3	–0.2	
97.84/0.22/1.82	–	135	706.2 ± 0.2	–0.6	–0.6	
Средняя абсолютная погрешность, $/T^E_{cm.\ ср}/$, K				0.4	0.4	

Обозначения: τ – время пребывания в области критической и околокритической температур; $T_{cm.\ опыт} - T_{cm.\ расч}$ – результаты прогнозирования критических температур смесей с использованием правил смешения: I – Кэя [1]; II – Ли–Кеслера [1]; III – Хигаси [5, 6]. Состав определен хроматографическим методом, суммарная концентрация неидентифицированных компонентов составляет $x = 100 - x_1 - x_2 - \ldots$, %; в случаях, отмеченных звездочкой, – состав определен весовым методом.

Анализ проводили на программно-аппаратном комплексе "Кристалл-2000М" с программным обеспечением "Хроматэк–Аналитик" версия 2.2, оснащенном пламенно-ионизационным детектором, кварцевой капиллярной колонкой (30 × 0.00025 м) с привитой неподвижной фазой OV-101 и делителем потока 1 : 80. Расход газа-носителя (гелий) – 2 мл/мин. Температура испарителя – 523 K; температура детектора – 573 K; температура термостата колонок – программа: 5 мин – 378 K, затем подъем температуры до 423 K со скоростью 5 K/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные результаты приведены в таблице, где даны составы смесей до и после опыта, значения критических температур с погрешностью, представленной стандартным отклонением (p = 0.05), коэффициенты (A_{1-3}) уравнения Редлиха–Кистера [4]

$$T_{cm} = T_{c1}x_1 + T_{c2}x_2 + \\ + x_1x_2(A_1 + A_2(x_1 - x_2) + A_3(x_1 - x_2)^2),$$

вычисленные для смеси 1,3,5-ТМА – 1,3-ДМА. В таблице приведены также значения T^E_{cm} для трех избранных нами правил смешения – линейной формы правила Кэя [1], правил Ли–Кеслера [1] и Хигаси [5, 6] – и средние абсолютные отклонения в оценках критических температур этими методами.

Анализ данных таблицы показывает, что для смеси 1,3,5-ТМА – 1,3-ДМА во всем диапазоне составов зависимость T_{cm} как от массового, так и от мольного состава линейна в пределах ±0.7 K. Об этом говорит и адекватное описание критических температур данной смеси линейной формой правила Кэя

$$T_{cm} = \sum_i x_i T_{cm},$$

а также правилами смешения Ли–Кеслера

$$T_{cm} = \frac{1}{8V_{cm}} \sum_i \sum_j x_i x_j (V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3 (T_{ci}T_{cj})^{1/2}$$

и параметрами бинарных взаимодействий Хигаси

$$T_{cm} = \theta_1 T_{c1} + \theta_2 T_{c2} + 2\theta_1\theta_2\Delta_T,$$

где $\theta_i = x_i V_{ci}^{2/3} / \sum_{j=1}^{2} x_j V_{cj}^{2/3}$, $i = 1, 2$ [5, 6]. Рассчитанное методом наименьших квадратов значение Δ_T равно –0.598, т.е. близко к нулю, что отвечает зависимости, полученной для алкилбензолов, метиладамантанов и циклогексана [7], и соответствует величине параметра бинарных взаимодействий при близких величинах критических объемов соединений.

Критические объемы соединений, необходимые для правил смешения Ли–Кеслера и Хигаси, вычислены по методу Лидерсена [1] и составили: для 1,3-ДМА – 571 см^3/моль, что совпадает с экспериментальным значением – 571.45 см^3/моль [8], для 1,3,5-ТМА – 611 см^3/моль, для *цис-* и *транс*–1,4-ДМА – 548 см^3/моль.

Экспериментальное подтверждение предположения о линейности зависимости T_c смеси от массового и мольного составов позволило нам выполнить оценку T_c суммы *цис-* и *транс*-1,4-ДМА. С этой целью на основе базовой рабочей смеси приведенного выше состава и чистого препарата 1,3-ДМА был приготовлен ряд составов с различным содержанием *цис-* и *транс*-1,4-ДМА. Величины T_c этих смесей приведены в таблице.

Оценка критической температуры суммы *цис-* и *транс*-1,4-ДМА выполнялась по правилам Кэя и Ли–Кеслера. Отнесение температуры к конкретным изомерам не проводилось из-за сложности их четкого хроматографического разделения. Вычисленное по указанным правилам значение критической температуры суммы *цис-* и *транс*-1,4-ДМА равно 718 K и оказалось выше, чем можно получить прогнозом по уравнению Лидерсена, базирующемуся на знании температуры кипения (T_b) при давлении 101.325 кПа.

Для *цис-* и *транс*-1,4-ДМА величина T_b оценена до настоящего времени только на основании хроматографических данных и составляет 485 и 486 K по данным [9] и 486 и 487 K по данным [10]. При использовании средней из этих данных T_b, равной 486 K, и составляющих метода Лидерсена в версии [1] значение критической температуры для изомеров 1,4-ДМА составляет 703.4 K.

Настройка парциального вклада Δ_T (при прогнозировании критической температуры) для замещенного мостикового атома в адамантановом фрагменте (третичный циклический) по экспериментальным значениям привела к интересному результату – полученное значение составило –0.007, т.е. оказалось тождественным парциальному вкладу Δ_T для замещенного узлового атома адамантана (циклический четвертичный). После дополнительного экспериментального уточнения значение можно будет рекомендовать к использованию при расчете T_c адамантанов с мостиковым замещением.

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 годы)", РНП.2.1.1.1198.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
2. *Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P.* The properties of gases and liquids, 5th ed., New York, Chicago, San Francisco, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, San Juan, Seoul, Singapore, Sydney, Toronto: McGraw-Hill, 2001. 768 p.
3. *Назмутдинов А.Г., Саркисова В.С., Воденкова Н.Н. и др.* // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 6. С. 458.
4. *Lide D.R., Kehiaian H.V.* CRC handbook of thermophysical and thermochemical data. Boca Raton, London, New York, Washington: CRC Press, 2000. 517 p.
5. *Yukihiro Higashi* // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. P. 1269.
6. *Yuko Uchida, Masahiko Yasumoto, Yasufu Yamada et. al.* // Ibid. 2004. V. 49. V. 1615.
7. *Нестеров И.А., Назмутдинов А.Г., Саркисова В.С. и др.* // Нефтехимия. 2007. № 6. С. 466.
8. *Steele W.V., Chirico R.D., Knipmeyer S.E., Nguyen A.* // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. P. 1021.
9. *Полякова А.А., Храмова Э.В., Багрий Е.И. и др.* // Нефтехимия. 1973. Т. 13. № 1. С. 9.
10. *Саркисова В.С.* Термодинамика изомеризации некоторых алкил- и ариладамантанов: Дис. … канд. хим. наук. Самара: Самарский гос. ун-т, 2000.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1190–1195

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 541.121.536.7

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРА КВАРЦЕВЫМ МЕМБРАННЫМ МАНОМЕТРОМ

© 2008 г. А. Д. Русин

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

E-mail: rusin@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 14.03.2007 г.

Определена чувствительность и инструментальные погрешности измерения давления пара при высоких температурах двух кварцевых серповидных манометров повышенной чувствительности, а также изучен термический дрейф их нулевой точки. Определены вклады инструментальных погрешностей и термического дрейфа в суммарную выборочную дисперсию давления. Показано, что основным источником суммарной погрешности давления являются термический дрейф нулевой точки и погрешность определения положения штока мембраны. Установлено, что по сравнению с обычной конструкцией этих же мембранных манометров чувствительность возросла в 14.7 и 21.3 раза, а погрешности измерения давления уменьшились в 5.4 и 19 раз соответственно; для доверительной вероятности 0.95 погрешности измерения давления обоих манометров равны 0.13 и 0.32 мм рт. ст. соответственно.

Общепринятые и до сих пор применяемые методы расчета экспериментальных данных по давлению пара не связаны непосредственно с погрешностями измерения давления. Обычно в качестве погрешности давления указывают инструментальную погрешность измерения давления компенсации. В большинстве публикаций не ставится задача экспериментального определения выборочной дисперсии давления пара. В литературе также уделялось недостаточно внимания возможным систематическим погрешностям давления, в частности влиянию термического дрейфа нулевой точки мембранного манометра. Только в одной из первых работ по статическому методу была сделана попытка количественного изучения этого вопроса и приведены численные данные для спирального манометра [1]. В соответствии с методом расчета данных по давлению пара, предложенном в [2, 3], экспериментальное определение дисперсии давления пара и повышение его точности – насущная задача в дальнейшем развитии статического метода.

В [4] на примере трех кварцевых серповидных манометров, интервал чувствительности которых соответствовал применяемым мембранам, было показано, что для наиболее чувствительной мембраны суммарная погрешность измерения давления с учетом термического дрейфа нулевой точки составляла 0.7 мм рт. ст. для доверительной вероятности 0.95. Это, по-видимому, близко к предельной точности измерения давления, которая может быть достигнута при различных способах регистрации прогиба мембраны под действием разности давлений ΔP на ее стенках [5–8]. В [9] описано устройство повышения чувствительности серповидного мембранного манометра в 15–20 раз без изменения толщины стенок мембраны. Ниже излагаются результаты экспериментов по оценке характеристик таких манометров повышенной чувствительности и методике проведения тензиметрического опыта.

Для сравнения с обычной схемой измерения давления использовались те же самые реакционные сосуды с манометрами №№ 1–3 и экспериментальная установка с оптической схемой регистрации прогиба мембраны под действием разности давлений ΔP, описанные в [4]. Прогиб мембраны регистрировался на экране лучом лазера. Диаметр изображения на экране составлял ~1 мм. Отсчет положения светового пятна проводили визуально. Можно было заведомо заметить смещение изображения на ~0.5 мм. Измеряли координаты y_1 штока мембраны и y_2 – неподвижного штока. Далее координаты y выражены в мм, а давление – в мм рт. ст. На экране всегда присутствовали два световых пятна – результат отражения луча лазера от поверхностей оптического окна. Измерения y_2, а также координаты y_3 одного из пятен позволяли судить о термической деформации отдельных частей реакционного сосуда и смещении реакционного сосуда как целого в ходе эксперимента. Действительную погрешность измерения координат y_1, y_2 определяли при статистической обработке результатов измерений.

Установка всегда находилась под вакуумом либо в атмосфере сухого аргона. В результате многочисленных измерений было установлено, что погрешность измерения давления компенсации составляла 0.03 мм рт. ст. Здесь и далее все погрешности указаны для доверительной вероятно-

Таблица 1. Экспериментальные данные по чувствительности мембранных манометров (y, мм; P, мм рт. ст.)

Мембрана № 1, α = 16.77				Мембрана № 3, α = 46.70			
y_1^0	P_0	y_1	P	y_1^0	P_0	y_1	P
12.5	87.77	–31	88.39	114.6	62.89	74	63.76
12.6	87.75	54	90.24	114.6	63.74	157	64.68
12.6	89.75	–27.4	92.12	114.6	64.67	73.4	65.52
12.5	91.52	53.6	93.98	114.6	65.56	158.4	66.51
12.4	93.54	–31	96.10	114.6	66.54	72.3	67.41
12.4	95.46	57.5	98.18	114.6	67.40	161	68.38
12.5	97.64	–32	100.31	114.6	68.37	72.4	69.30
12.5	119.70	58.7	122.48	114.6	69.26	158.6	70.21
12.5	121.94	–33	124.64	114.6	70.21	70.3	71.15
12.5	124.00	56	126.59	114.6	71.12	158	72.06
12.5	126.13	–29.4	128.58	114.6	72.07	73	72.94
12.5	127.97	59.4	130.54	114.6	72.94	158	73.88
12.5	130.07	–30.6	132.64	114.6	73.89	70.5	74.81
12.5	132.02	52	134.38	114.6	74.80	158.6	75.74
				114.6	75.72	71	76.64
				114.6	76.62	159.6	77.61

сти 0.95. При измерениях термического дрейфа нулевой точки мембраны реакционный сосуд помещали в четырехсекционную печь. Каждая секция печи питалась от отдельного терморегулятора ВРТ-3. Температурный градиент вдоль реакционного сосуда не превышал 5 K, причем большая его часть приходилась на мембрану. Перед проведением опытов реакционные сосуды с мембранами №№ 1–3 отжигались при 850–900°C в течение 24–30 ч.

Для определения инструментальных погрешностей давления измеряли чувствительность мембран при комнатной температуре. Для мембраны № 1 также измеряли чувствительность при 740°C. Реакционный сосуд помещали в воздушный термостат из пенопласта. Температуру внутри термостата измеряли образцовым термометром ТР-1 с ценой деления 0.01 K. Сосуд заполняли аргоном до давления 40–50 мм рт. ст. Измеряли давление P_0 и координату y_1^0 (нулевая точка). Затем добавляли аргон либо в компенсационный объем, либо в реакционный сосуд. Измеряли давление P и y_1^0. Эти измерения повторяли n раз. За время измерения P_0, y_1^0, P и y_1 температура реакционного сосуда изменялась на 0.01–0.03 K. Данные обрабатывались методом наименьших квадратов (МНК) по уравнениям

$$\Delta y = \alpha \Delta P, \quad (1)$$

$$y_1 = \alpha \Delta P + \beta, \quad (2)$$

где $\Delta y = y_1^0 - y_1$ и $\Delta P = P - P_0$. Полагали $\Delta P > 0$ при $\Delta y > 0$ и наоборот. В табл .1 приведены результаты измерения чувствительности мембран № 1 и № 3 в двух сериях опытов. В табл. 2 даны результаты МНК-расчетов по уравнениям (1), (2) по всем сериям измерений. Через s обозначены стандартные отклонения соответствующих величин; свобод-

Таблица 2. Результаты МНК-расчетов чувствительности мембран

n	(1)			(2)						
	α	$s(\alpha)$	$s(\Delta y)$	α	$s(\alpha)$	β	$s(\beta)$	y_1^0	$s(y_1)$	$\rho_{\alpha\beta}$
Мембрана № 1										
11	16.38	0.07	0.42	16.45	0.20	88.1	0.36	88.0	1.2	0.045
14	16.77	0.04	0.38	16.76	0.04	12.3	0.10	12.5	0.37	–0.0001
14	15.15	0.05	0.55	15.15	0.04	32.2	0.12	32.6	0.45	–0.0004
Мембрана № 2										
10	22.33	0.04	1.06	22.59	0.13	165.2	0.18	165.1	0.58	0.083
Мембрана № 3										
18	45.37	0.27	1.0	45.32	0.28	139.8	0.24	140	1.0	–0.014
16	46.43	0.26	1.0	46.43	0.28	114.8	0.28	114.8	1.1	0.011
16	46.70	0.26	1.0	46.73	0.22	114.0	0.21	114.6	0.83	0.031

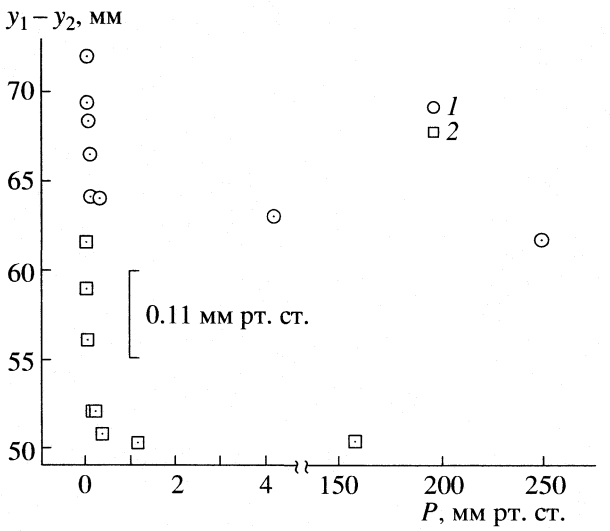


Рис. 1. Зависимость положения нулевой точки мембраны №3 от давления, температура мембраны 740°C; температура верхней части сосуда t = 26°C (*1*) и 50°C (*2*).

ный член в уравнении (2) есть координата нулевой точки y_1^0; $\rho_{\alpha\beta}$ – коэффициент корреляции; n – число измерений.

В последней строке для мембраны № 1 даны результаты измерения чувствительности при 740°C. Так же, как и в [4], чувствительность мембран слегка падала с повышением температуры. Коэффициенты корреляции при расчетах по уравнению (2) значительно меньше 1, поэтому значения α и β можно считать независимыми и сравнивать β с y_1^0. Во всех случаях значения β практически совпадали с экспериментальными координатами нулевой точки. По данным табл. 1, инструментальная погрешность определения координаты y_1 составляла от 1 до 2 мм для доверительной вероятности 0.95, хотя визуально можно было заметить изменение y_1 в 0.2–0.5 мм.

Таким образом, чувствительность мембран №№ 1–3 с устройством [9] увеличилась в 21.3, 14.6 и 14.3 раза соответственно при неизменной толщине стенок мембран. С ростом температуры чувствительность уменьшается незначительно. Погрешность определения координат y на экране осталась такой же, что и в [4]. Это неудивительно, поскольку прежней осталась оптическая схема регистрации прогиба мембраны. Результаты определения чувствительности мембран могут быть использованы для абсолютных измерений малых давлений, когда компенсационный объем находится под вакуумом.

При измерениях зависимости положения нулевой точки мембранного манометра от температуры мерой температуры являлась ЭДС подвижной Pt–Pt/10%Rh-термопары, измеренная в средней части мембраны потенциометром Р345. В процессе измерений мембрана № 2 вышла из строя; поэтому термический дрейф нулевой точки изучен только для мембран № 1 и № 3. В первых опытах с мембранами № 1 и № 3 было обнаружено, что при заданной температуре T реакционного сосуда положение нулевой точки зависело от давления. При комнатной температуре такой зависимости не наблюдалось. Кроме того, при заданной температуре положение нулевой точки определенным образом зависело от температуры t верхней части сосуда, где находилось оптическое окошко. Поэтому были выполнены измерения зависимости положения нулевой точки от давления при различных температурах реакционного сосуда и температуры t его верхней части.

Реакционный сосуд нагревался до заданной температуры в вакууме. Во время нагрева верхняя часть сосуда вне печи не обдувалась. После достижения термического равновесия измерялись координата y_1^*, температура мембраны T и температура t. Затем производились измерения y_1^* при различных давлениях. После этих измерений реакционный сосуд и система компенсации давления откачивались до ~10^{-2} мм рт. ст. и включалась обдувка верхней части сосуда. Когда температура t стабилизировалась, измеряли зависимость y_1^* от давления. Таким образом, получали зависимости положения нулевой точки от давления при двух значениях температуры t для заданной температуры мембраны. Для обеих мембран на начальном участке роста давления (до 0.3–0.5 мм рт. ст.) координата y_1^* резко уменьшалась, после чего изменялась незначительно. Обдувка также приводила к уменьшению y_1^* примерно на одну и ту же величину при различных давлениях, в том числе и в вакууме. Эти эффекты увеличивались с ростом температуры реакционного сосуда.

Давление в условиях вакуума измерялось вакуумметром ВТ-3, который был прокалиброван по мембранному манометру № 3. На рис. 1 приведена зависимость положения нулевой точки мембраны № 3 от давления при двух значениях температуры t. Зависимость положения нулевой точки от температуры t связана с наличием металлической пружины в устройстве [9]. Наблюдаемая зависимость положения нулевой точки от давления при фиксированных температурах t и T, возможно, связана с изменением вязкости газа при повышении давления. В настоящих опытах измерения термического дрейфа нулевой точки проводились при давлениях в интервале 150–400 мм рт. ст.

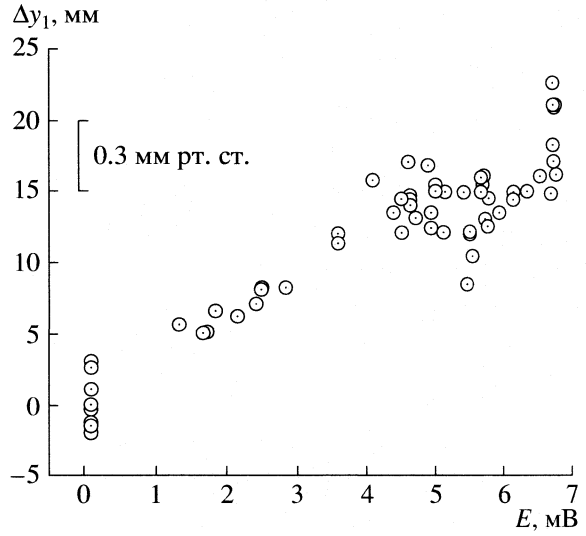


Рис. 2. Термический дрейф нулевой точки мембраны № 1.

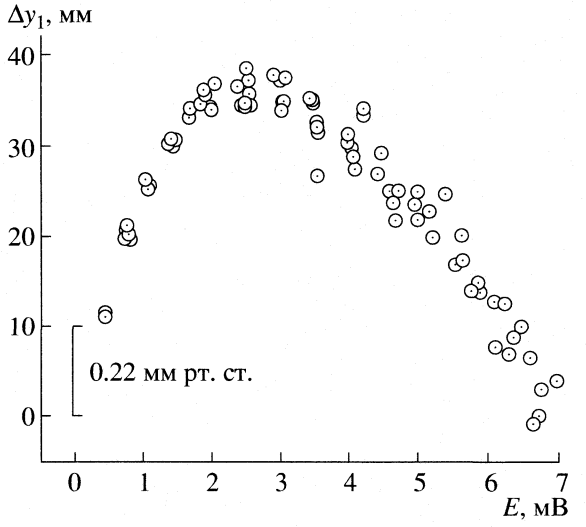


Рис. 3. Термический дрейф нулевой точки мембраны № 3.

и постоянной обдувке верхней части сосуда. Мерой термического дрейфа выбрана координата

$$\Delta y_1 = (y_1^* - y_2) - (y_1^0 - y_2^0), \qquad (3)$$

где y_1^* и y_2 относятся к температуре T, а y_1^0 и y_2^0 – соответствующие координаты нулевой точки при комнатной температуре перед проведением опыта. Величина Δy_1 не зависела от малых смещений реакционного сосуда. На рис. 2 и 3 приведены зависимости Δy_1 от ЭДС подвижной термопары мембран № 1 и № 3 соответственно. На зависимости $\Delta y_1(E)$ мембраны № 1 был обнаружен излом в области 4.5–5.5 мВ (530–630°C), что подтверждается многочисленными измерениями в этой области. Возможно, он связан с переходом α(кварц) ⟶ β(кварц) при сохранении ближнего порядка в плавленом кварце. Ранее [4] этого не удалось заметить, возможно, вследствие низкой чувствительности мембраны.

У мембраны №3 этот переход не наблюдался на фоне достаточно резкого падения Δy_1 с температурой в этой области. На начальном участке кривой $\Delta y_1(E)$ для мембраны № 3 наблюдалось резкое увеличение Δy_1 с ростом температуры. Даже вблизи комнатных температур положение нулевой точки заметно изменялось с температурой. Измерения термического дрейфа нулевой точки мембраны № 1 проводились в течение 2, а мембраны 3 – 5 месяцев. Как видно из рис. 2 и 3, наблюдается достаточно хорошая воспроизводимость результатов измерений, в особенности для мембраны № 3. Более сильный разброс точек на рис. 2, возможно, связан с тем, что при работе с мембраной № 1 неоднократно изменяли фокусировку оптической системы, а также опускали печь для ремонта. Для определения зависимости положения нулевой точки от времени при заданной температуре печь часто оставлялась включенной на ночь. За ночь нулевая точка смещалась несущественно.

При проведении тензиметрического опыта для расчета давления пара по уравнению (1) необходимо знать заранее координату y_1^*. Ее определяли по кривым термического дрейфа. Через точки на графике $\Delta y_1(E)$ проводили плавную кривую, по возможности равноудаленную от всех точек. Для заданного значения ЭДС определяли Δy_1, откуда находили координату нулевой точки. Обычно при измерении давления мембранным манометром давление компенсации устанавливают таким образом, чтобы шток мембраны занимал нейтральное положение (нулевая точка). Однако это связано с определенными неудобствами. Если измерена чувствительность мембраны, то в общем случае достаточно установить давление компенсации P', близкое к давлению P внутри реакционного сосуда. Тогда давление в сосуде можно найти по уравнению

$$P = P' + \Delta y/\alpha, \qquad (4)$$

где α – чувствительность мембраны; $\Delta y = y_1^* - y_1$ и y_1^* – координата нулевой точки, а y_1 – координата, отвечающая давлению компенсации P'. Согласно (3), (4) и в соответствии с законом сложения дисперсий, выборочная дисперсия давления с учетом инструментальных погрешностей и термического дрейфа нулевой точки мембраны равна

$$s^2(P) = s^2(P') + s^2(\Delta y)/\alpha^2 + 4s^2(y_1)/\alpha^2 + \\ + (y_1 - y_1^*)^2 s^2(\alpha)/\alpha^4,$$

Таблица 3. Дисперсия давления (мм рт. ст.) и ее составляющие (в скобаках указан вклад, %)

Величина	№ 1	№ 3	№ 1 [4]	№ 3 [4]
α	16.77	46.43	0.787	3.165
$s^2(P_0)$	2.6×10^{-4} (1.0)	2.6×10^{-4} (5.76)	2.6×10^{-4} (0.002)	2.6×10^{-4} (0.23)
$s^2(\Delta y)/\alpha^2$	2.447×10^{-2} (91.5)	1.969×10^{-3} (43.63)	9.8891 (88.4)	0.0560 (49.77)
$4s^2(y_1)/\alpha^2$	1.949×10^{-3} (7.3)	2.245×10^{-3} (49.74)	0.8841 (7.9)	0.05466 (48.58)
$(y_1 - y_1^*)^2 s^2(\alpha)/\alpha^4$	5.069×10^{-5} (0.2)	3.92×10^{-5} (0.87)	0.4171 (3.7)	0.00159 (1.42)
$s^2(P)$	2.673×10^{-2}	4.5132×10^{-3}	11.190	0.1125
$2s(P)$	0.32	0.13	6.1	0.7

где $s^2(P')$ – дисперсия давления компенсации, измеренного катетометром КМ-10; $s^2(\Delta y)$ – дисперсия термического дрейфа, $s^2(y_1^*)$ – дисперсия координаты y_1 и $s^2(\alpha)$ – дисперсия чувствительности α. Через y_1 и y_1^* обозначены координаты при давлении компенсации P' и в нулевой точке при заданной температуре T. Полагали $y_1 - y_1^* = 50$ мм, т.е. максимальному значению этой разности при измерениях чувствительности мембран. В реальном эксперименте эта величина составляет несколько мм.

В табл. 3 приведены результаты расчета дисперсии давления $s^2(P)$ и вкладов в нее различных составляющих. Для сравнения в двух последних столбцах табл. 3 даны результаты аналогичных расчетов из [4]. Дисперсия и ее составляющие выражены в (мм рт. ст.)^2. В скобках указан вклад каждой из составляющих в общую дисперсию давления. В [4] допущена ошибка – неправильно указано значение суммарной дисперсии давления для мембраны № 3. В табл. 3 эта ошибка исправлена. Для мембран повышенной чувствительности суммарная дисперсия давления уменьшилась в 418 раз у мембраны № 1 и в 25 раз у мембраны № 3. Так же, как и ранее [4], основной вклад в дисперсию давления вносит термический дрейф нулевой точки, и с увеличением чувствительности мембраны возрастает роль других источников погрешностей. Если для мембраны №1 основной источник погрешности давления – термический дрейф (91.5%), то для мембраны № 3 вклад термического дрейфа (43.6%) уменьшился в ~2 раза. Вклад погрешности измерения координаты y_1 увеличился в 7 раз и стал даже больше вклада термического дрейфа (49.7%). Вклад инструментальной погрешности измерения давления компенсации P' также вырос в 6 раз и стал заметной величиной. Вклад погрешности, связанной с определением чувствительности мембраны, хотя и вырос, все еще сравнительно невелик.

Из данных табл. 3 следует, что основным источником дальнейшего уменьшения погрешностей измерения давления кварцевым мембранным манометром является повышение чувствительности мембраны. Предел повышению ее чувствительности ставит толщина стенок мембраны, что приводит к уменьшению ее механической прочности и возможной проницаемости при высоких температурах. После проведения серии опытов с мембраной № 3 по газовому термометру эта мембрана была сломана. Была измерена толщина стенок мембраны. Толщина внутренней стенки составляла 0.2–0.3 мм, а наружной – 0.08–0.1мм. Это дает основание полагать, что возможно дальнейшее повышение чувствительности в несколько раз за счет уменьшения толщины стенок мембраны. Поэтому достигнутая в настоящей работе точность измерения давления, хотя и достаточно высокая, не является пределом. Приведенные в табл. 3 оценки погрешности измерения давления максимальны. Дисперсия термического дрейфа нулевой точки определена по графически сглаженной кривой и не является оптимальной.

В заключение следует отметить, что выводы настоящей работы в определенной степени применимы и к мембранным манометрам других типов. В частности, опыты с манометром Новикова–Суворова [10] показали, что термический дрейф нулевой точки также имел место. Как было показано ранее [4], всегда есть составляющая термического дрейфа, связанная с деформацией различных частей реакционного сосуда при нагреве и охлаждении. Поэтому при измерениях давления пара при высоких температурах необходимо не только ограничиваться определением возможных инструментальных погрешностей, но и выяснять возможную роль термического дрейфа нулевой точки манометра, который, по существу, является его аппаратной функцией. В реальном тензиметрическом опыте погрешности измерения давления могут быть значительно выше за счет других источников, таких как остаточное давление, а также возможное взаимодействие пара со стенками сосуда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bodenstein M., Katayama M.* // Z. Phys. Chem. 1909. B. 69. S. 26.
2. *Русин А.Д., Яковлев О.П.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1972. Т. 13. № 6. С. 716.
3. *Русин А.Д., Яковлев О.П.* // Там же. 1973. Т. 14. № 5. С. 541.
4. *Русин А.Д.* // Там же. 2003. Т. 44. № 4. С. 224.
5. *Kipouros G.J., Flengas S.N.* // Canad. J. Chem. 1978. V. 56. P. 1554.
6. *Kirwan D.J.* // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. № 12. P. 1572.
7. *Arita M., Watanabe M.* // Trans. Japan Inst. Metals. 1985. V. 26. № 3. P. 175.
8. *Sedgwick T.O., Agule B.J.* // J. Electrochem. Soc. 1966. V. 113. P. 54.
9. *Русин А.Д., Ерешко Н.А.* Манометр: А. с. №1337685. СССР // Б.И. 1987. № 34. С. 150.
10. *Новиков Г.И., Суворов А.В.* // Зав. лаб. 1959. № 6. С. 750.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2008, том 82, № 6, с. 1196–1200

ДИСКУССИИ

УДК 541.1(075.8)+539.1

О ХАРАКТЕРЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

© 2008 г. И. И. Марков*, Е. И. Хрынина*, Е. И. Камениченко*, М. Н. Иванов**

*Ставропольская государственная медицинская академия

**Ставропольское высшее военное авиационное училище

E-mail: elena_hrynina@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2007 г.

В результате анализа показано, что ряд известных выражений, используемых для определения коэффициента поверхностного натяжения, сводится к конкретной математической модели.

Хорошо известно, что одним из свойств, характеризующих меру напряженности действующих в жидкости межмолекулярных сил, является поверхностное натяжение жидкости на границе раздела фаз. Оно служит одной из определяющих величин в процессе генерации пара. На основании результатов ранее проведенных исследований в данной работе проанализирована температурная зависимость коэффициента поверхностного натяжения жидкой фазы, что позволило обобщить известные результаты.

Для определения коэффициента поверхностного натяжения σ как функции температуры T часто используется уравнение Этвеши [1, 2]. Согласно этому уравнению, коэффициент поверхностного натяжения различных жидкостей убывает с возрастанием температуры по закону:

$$\sigma = \frac{K_0}{V_0^{2/3}}(T_к - T), \qquad (1)$$

где V_0 – мольный объем жидкости, K_0 – постоянная Этвеши, $T_к$ – критическая температура, T – температура жидкости. Из уравнения (1) следует, что постоянная K_0 будет определяться выражением:

$$K_0 = \sigma\mu^{2/3}/(\rho^l)^{2/3}(T_к - T), \qquad (2)$$

где $V_0 = \mu/\rho^l$, ρ^l – плотность жидкости, μ – молярная масса. Температурный коэффициент, как следует из уравнения (1), можно представить в следующем виде:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{K_0}{V_0^{2/3}} = -\frac{K_0(\rho^l)^{2/3}}{\mu^{2/3}}. \qquad (3)$$

Для определения температурного коэффициента поверхностного натяжения простых жидкостей Я.И. Френкелем и Л.И. Губановым предложено выражение [3]:

$$V_0^{2/3}\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{2}{3}\sigma\alpha V_0^{2/3} - \frac{\sigma(C_p - C_V)}{L}V_0^{2/3} - 1.2\left[2 + \left(\frac{\varepsilon}{\lambda + 2\varepsilon}\right)^{3/2}\right]^{-2/3}, \qquad (4)$$

где α – термический коэффициент расширения конденсированной фазы, ξ, λ, ε – упругие константы, C_p и C_V – теплоемкости при постоянном давлении и объеме, L – теплота испарения. Уравнение (4) неудобно для практического применения, так как отсутствуют упругие константы для различных температурных интервалов жидких сред.

Исследуя последний член уравнения (4), авторы [4] пришли к выводу, что он слабо зависит от упругих свойств жидкой среды и для простых веществ равен 0.84. Для веществ с многоатомными молекулами уравнение (4) дает расхождение с экспериментальными данными (30–50%). Проверяя уравнение (4) для различных веществ, авторы [4] пришли к выводу, что если последний член правой части уравнения (4) не считать универсальной константой, то уравнение (4) можно представить в следующем виде:

$$V_0^{2/3}\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{2}{3}\sigma\alpha V_0^{2/3} - \frac{\sigma(C_p - C_V)}{L}V_0^{2/3} - A, \qquad (5)$$

где A – постоянная, которая не зависит от температуры. С использованием уравнения (5) можно определять значение $d\sigma/dT$ не только для простых веществ, но и для сложных.

Определим значение температуры T из уравнения Льюиса [5]:

$$L = V_0^l T\alpha/\beta, \qquad (6)$$

Таблица 1. Значения коэффициента Этвеши (K_0, Дж/(кг$^{2/3}$ К)), плотности жидкости (ρ^l, кг/м^3) (воды) и температурного коэффициента ($d\sigma/dT$, Н/(м К)) при разных температурах

t, °C	ρ^l [9]	$K_0 \times 10^6$	$d\sigma/dT \times 10^4$
0	999.9	1.3880	2.02
50	988.1	1.4489	2.09
100	958.4	1.4859	2.15
150	917.0	1.5809	2.17
200	863.0	1.6403	2.16
250	799.0	1.6833	2.11
300	712.5	1.6727	1.94
350	574.4	1.5640	1.57
370	450.5	1.4080	1.20
Среднее	–	1.5413	1.93

где β – изотермический коэффициент сжимаемости жидкости, и, подставив полученное значение в известное термодинамическое тождество

$$C_p - C_V = T\alpha^2 V_0^l/\beta, \qquad (7)$$

получим

$$C_p - C_V = L\alpha. \qquad (8)$$

Используя уравнения (5)–(7), придем к выражению:

$$(V_0^l)^{2/3}\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{5}{3}\sigma\alpha V_0^{2/3} - A. \qquad (9)$$

Известно [6], что в противоположность к газам жидкая фаза обладает малой сжимаемостью, поэтому в ограниченной области температур незначительными изменениями параметра V_0^l можно пренебречь и считать его постоянным, что и подтверждает уравнение (5) Я.И. Френкеля и П.И. Губанова. Таким образом, уравнение (4) можно представить в виде:

$$\frac{d}{dT}((V_0^l)^{2/3}\sigma) = -\frac{5}{3}\sigma\alpha(V_0^l)^{2/3} - A. \qquad (10)$$

Из уравнения (1) видно, что

$$\frac{d}{dT}((V_0^l)^{2/3}\sigma) = -K_0, \qquad (11)$$

тогда из уравнения (10) следует

$$A = K_0 - \frac{5}{3}\alpha\sigma(V_0)^{2/3}. \qquad (12)$$

Подставляя значение A из (12) в уравнение (9) и решая его относительно $d\sigma/dT$, придем к уравнению (3), откуда следует, что выражение Я.И. Френкеля и П.И. Губанова сводится к тому же результату, что и формула Этвеши. Температурный коэффициент $d\sigma/dT$, как видно из уравнения (3), зависит от плотности ρ^l жидкости, которая в свою очередь зависит от температуры.

Из табл. 1 виден характер изменения плотности жидкости ρ^l с изменением температуры и постоянной K_0, рассчитанной по формуле (2), однако комплекс параметров жидкости, в данном случае воды, $K_0(\rho^l)^{2/3}/\mu^{2/3}$ в интервале температур $0°C < t < 300°C$ остается практически постоянным (среднее значение $d\sigma/dT = 2.09$), и его изменения находятся в пределах погрешности измерения, и лишь вблизи критической температуры $t > 300°C$, как видно из табл. 1, происходит его резкое снижение.

Учитывая, что в выражении (13) величину $d\sigma/dT$ в достаточно широком температурном интервале можно считать постоянной, формулу Френкеля–Губанова можно записать в следующем виде:

$$d\sigma/dT = C.$$

Интегрируя это равенство, получим

$$\int_0^\sigma d\sigma = -C\int_{T_к}^{T} dT, \qquad (13)$$

откуда следует

$$\sigma = C(T_к - T). \qquad (14)$$

Таким образом, уравнения Этвеши и Френкеля–Губанова сводятся к определению величины поверхностного натяжения по формуле (14). В интервале температур $0 \le t \le 370°C$ указанное выра-

Таблица 2. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения (σ, Н/м) воды от температуры

t, °C	I	II	III	t, °C	I	II	III	t, °C	I	II	III
0	0.076	0.072	0.076	150	0.049	0.043	0.045	300	0.014	0.014	0.015
50	0.068	0.063	0.065	200	0.038	0.034	0.035	350	0.004	0.005	0.005
100	0.059	0.053	0.055	250	0.026	0.024	0.025	370	0.001	0.001	0.001

Обозначения: I – экспериментальные значеия [7], II и III – расчет $\sigma = C(T_к - T)$ с учетом и без учета изменения ρ^l.

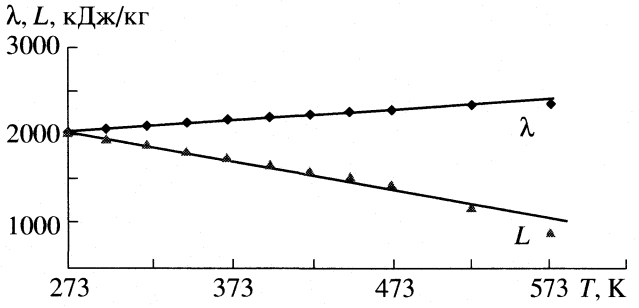


Рис. 1. Характер изменения полной теплоты испарения (L) и скрытой теплоты испарения (λ) по опытным данным [13].

жение для воды можно представить в следующем виде:

$$\sigma = 1.93 \times 10^{-4}(T_к - T). \quad (15)$$

Результаты вычислений, показанные в табл. 2, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [7, 8]. Из табл. 2 видно, что изменение плотности жидкой фазы практически не влияет на коэффициент поверхностного натяжения в интервале температур $0°C \le t \le 370°C$ (в пределах погрешности измерения).

Анализ температурного коэффициента поверхностного натяжения методом циклов (круговых процессов) показывает, что величина $d\sigma/dT$ определяется выражением [9, 10]:

$$d\sigma/dT = -r/T. \quad (16)$$

Таблица 3. Результаты расчета коэффициента поверхностного натяжения (σ, Н/м) по полной и скрытой теплоте испарения жидкости и экспериментальные значения [7]

T, K	(26)	(25)	(30)	σ, Н/м, [7]
273	0.108	0.077	0.074	0.076
298	0.098	0.070	0.069	0.072
323	0.089	0.063	0.064	0.068
348	0.081	0.056	0.059	0.063
373	0.073	0.050	0.054	0.059
398	0.065	0.045	0.049	0.053
423	0.057	0.040	0.044	0.049
448	0.050	0.034	0.040	0.043
473	0.043	0.030	0.035	0.038
523	0.030	0.020	0.025	0.026
573	0.018	0.012	0.015	0.014

Примечание. Значение $\Delta\sigma = 0.001$, $\Delta\sigma/\sigma = 0.7\%$; для 298, 348, 398 и 448 K экспериментальные значения σ взяты из [14].

Так как скрытая теплота образования поверхности положительна ($r > 0$), то согласно выражению (16) $d\sigma/dT < 0$, т.е. поверхностное натяжение с повышением температуры уменьшается, что и подтверждается опытом.

Как показывает анализ, проведенный выше, из уравнения Этвеши и уравнения Френкеля–Губанова следует, что $d\sigma/dT = C$. Естественно, возникает вопрос, не является ли в формуле (16) температурный коэффициент поверхностного натяжения также величиной постоянной, т.е. $d\sigma/dT = C$. Но из уравнения (16) следует, что для выполнения указанного требования необходимо, чтобы с увеличением температуры пропорционально увеличивалась скрытая теплота образования поверхности.

Из рис. 1 видно, что с увеличением температуры T скрытая теплота парообразования уменьшается, следовательно, этот параметр не может удовлетворять указанному требованию. В то же время, как видно из рис. 1, полная теплота парообразования λ с увеличением температуры растет по линейному закону, а, следовательно, предположение, что $d\sigma/dT = C$, правомерно.

Введем в выражение (16) вместо параметра r соответствующий ему параметр $\beta\lambda$, где β-размерный коэффициент пропорциональности, определенный по экспериментальным данным [5, 7], $\beta = 2.98 \times 10^{-8}$ кг/м^2. Тогда уравнение (16) можно представить в виде:

$$d\sigma/dT = -\beta\lambda/T. \quad (17)$$

Авторы работы [11] обращают внимание, что скрытая теплота парообразования – слабоубывающая функция температуры, хотя во многих расчетах указанную величину можно считать постоянной. Однако для того, чтобы приблизить расчетные значения к опытным, они рекомендуют для определения температурной зависимости скрытой теплоты парообразования следующее выражение:

$$L = a - bT, \quad (18)$$

где a и b – константы, вычисляемые по экспериментальным данным. Очевидно, что полная теплота испарения будет определяться равенством:

$$\lambda = a + bT. \quad (19)$$

Из прямолинейной зависимости $\lambda = f(T)$, показанной на рис. 1, следует, что $b = \operatorname{tg}\alpha = K_1$ (для λ) или $b = -\operatorname{tg}\varphi = -K_2$ (для L), при $T = T_0$, $\lambda = \lambda_0$. Следовательно, $a = \lambda_0$. При $T = T_0$ имеем $\lambda_0 = L_0 = a$.

Таким образом, температурную зависимость полной теплоты парообразования можно записать следующим образом:

$$\lambda = \lambda_0 + K_1T. \quad (20)$$

Соответственно скрытая теплота парообразования

$$L = L_0 - K_2T. \quad (21)$$

Подставив уравнение (20) в уравнение (17), получим

$$d\sigma/dT = -\beta(\lambda_0 + K_1 T)/T, \quad (22)$$

отсюда

$$d\sigma = -\frac{\beta\lambda_0}{T}dT - K_1 dT. \quad (23)$$

Проинтегрируем уравнение (23):

$$\int_{\sigma}^{0} d\sigma = -\beta\lambda_0 \int_{T}^{T_к} \frac{dT}{T} - K_1 \int_{T}^{T_к} dT. \quad (24)$$

В результате интегрирования уравнения (24) придем к выражению

$$\sigma = \beta\lambda_0 \ln\frac{T_к}{T} + K_1(T_к - T), \quad (25)$$

которое позволяет оценить коэффициент поверхностного натяжения с использованием полной теплоты парообразования.

Данные табл. 3 показывают, что результаты вычисления σ по выражению (25) удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [12].

Проводя аналогичные рассуждения относительно скрытой теплоты парообразования можно прийти к следующему результату:

$$\sigma = \beta L_0 \ln\frac{T_к}{T} + K_2(T_к - T). \quad (26)$$

Сопоставление уравнений (25) и (26) показывает, что в этих уравнениях различны только коэффициенты K_1 и K_2, определяющие наклон прямых на рис. 1. Однако более высокое значение коэффициента K_2 приводит к завышенным величинам коэффициента поверхностного натяжения, рассчитанным по формуле (26), по отношению к опытным, что видно из табл. 3.

Проанализируем отношение:

$$\frac{K_1(T_к - T_0)}{\beta\lambda_0 \ln(T_к/T)} = K_0, \quad (27)$$

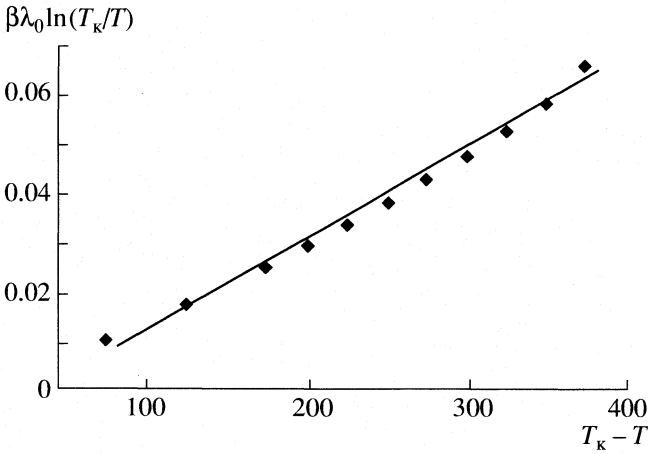


Рис. 2. Зависимость $\beta\lambda\ln(T_к/T) = f(T_к - T)$.

из которого следует, что

$$\beta\lambda \ln\frac{T_к}{T} = \frac{K_1}{K_0}(T_к - T_0), \quad (28)$$

Из выражения (28) видно, что в линейной зависимости (рис. 2)

$$\beta\lambda\ln(T_к/T) = f(T_к - T)$$

величина K_1/K_0 является угловым коэффициентом, следовательно, выражение (28) можно записать в виде:

$$\beta\lambda\ln(T_к/T) = \mathrm{tg}\gamma(T_к - T). \quad (29)$$

Подставив выражение (29) в (25), учитывая при этом, что $K_1 = \mathrm{tg}\alpha$, получим

$$\sigma = (\mathrm{tg}\alpha + \mathrm{tg}\gamma)(T_к - T), \quad (30)$$

так как $\mathrm{tg}\alpha + \mathrm{tg}\gamma = C$, следовательно, уравнение (30) сводится к уравнению (14), где $C = 1.93 \times 10^{-4}$ (для воды).

Таким образом, проведенный анализ показывает, что температурный коэффициент поверхностного натяжения $d\sigma/dT$, определяемый формулами Этвеши, Френкеля–Губанова и формулой, полученной с использованием метода термодина-

Таблица 4. Сравнение расчетных значений коэффициента поверхностного натяжения (σ, Н/м) для воды и спиртов, вычисленных по формуле (32), с экспериментальными данными

T, K	(32)	Опыт [7, 8]	(32)	Опыт [16]	(32)	Опыт [16]	(32)	Опыт [16]	(32)	Опыт [17]
	вода		метанол		этанол		пропанол		бутанол	
293	0.070	0.073	0.024	0.023	0.020	0.022	0.015	0.024	0.013	0.017
333	0.061	0.066 [7, 9]	0.020	–	0.014	0.018	0.012	–	0.011	–
353	0.060	0.063	0.017	0.017	0.013	0.016	0.011	–	0.010	–
373	0.053	0.059	0.015	0.015	0.011	0.010	0.010	–	0.009	0.009

мических циклов, сводится к определению σ по одному и тому же выражению

$$\sigma = C(T_к - T), \quad (31)$$

где C – постоянная, зависящая от природы жидкости.

Как известно, [15] парахор связывает между собой такие параметры жидкости, как коэффициент поверхностного натяжения σ, плотность жидкости ρ^l и молекулярную массу μ. Следовательно, постоянная величина в формуле (31) может быть представлена следующим образом: $C = C_0/\mu$. Тогда выражение (14) можно записать в виде:

$$\sigma = C_0/\mu(T_к - T). \quad (32)$$

Результаты расчета коэффициентов поверхностного натяжения воды и спиртов по формуле (32) и экспериментальные данные приведены в табл. 4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чечеткин А.В.* Высокотемпературные теплоносители жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1970. 240 с.
2. *Фролов В.В.* Химия. М.: Высшая школа, 1979. 559 с.
3. *Френкель Я.И., Губанов А.И.* // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. С. 435.
4. *Шейнфельд В.Л., Рыков В.И.* // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: КБГУ, 1965. С. 61.
5. *Матвеев А.Н.* Молекулярная физика. М.: Высшая школа, 1981. 400 с.
6. *Ландау Л.Д., Ахиезер А.И., Лифшиц Е.И.* Курс общей физики. Механика и молекулярная физика. М.: Наука, 1969. 400 с.
7. *Краснощеков Е.А., Сукомел А.С.* Задачник по теплопередаче. М.: Энергия, 1980. 288 с .
8. *Вукалович М.П.* Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара. М.: Энергия, 1963. 324 с.
9. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. 376 с.
10. *Ноздрев В.Ф.* Курс термодинамики. М.: Просвещение, 1967. 248 с.
11. *Кирилин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е.* Техническая термодинамика. М.: Энергия, 1968. 416 с.
12. *Аметистов Е.Е., Григорьев В.А., Емцов Б.Т. и др.* Тепло- и массообмен. Теплотехнический эксперимент. Справочник / Под ред. В.А. Григорьева, В.М. Зорина. М.: Энергоиздат, 1982. 512 с.
13. *Хвольсон О.Д.* Курс физики. М.: Госиздат, 1932. Т. 3. 751 с.
14. Физический практикум / Под ред. проф. В.И. Ивероновой. М.: Физматгиз, 1962. 956 с.
15. *Sugden S.* // J. Chem. Soc. 1924. V. 125. P. 1177.
16. *Бачинский А.И.* // Известия физического института / Под ред. П.П. Лазарева. М.: Гос. изд-во, 1922. Т. 2. С. 60.
17. *Кембл Д.Ж.* Современная общая химия. Т. 3. М.: Мир, 1975. 448 с.

Сдано в набор 17.12.2007 г. Подписано к печати 03.04.2008 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$

Цифровая печать Усл. печ. л. 25.0 Усл. кр.-отт. 8.4 тыс. Уч.-изд. л. 25.5 Бум. л. 12.5

Тираж 330 экз. Зак. 217

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Академиздатцентр "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"

Отпечатано в ППП «Типография "Наука"», 121099, Москва, Шубинский пер., 6