ISSN 0044-4537

Том 83, Номер 10

Октябрь 2009



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 83 № 10 2009 Октябрь

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,
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. 8-499-238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Издательство "Наука"

© Российская академия наук, 2009 г.
© Редколлегия журнала "Журнала физической химии" (составитель), 2009 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 83, номер 10, 2009

К 175-ЛЕТИЮ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Великий сын России
Ю. Г. Папулов 1805

О жизни и творчестве Д.И. Менделеева
И. Д. Дмитриев 1814

Нанохимия и магнетизм
А. Л. Бучаченко 1817

"Абсолютная температура кипения" и "критическая температура"
Ю. К. Товбин 1824

Критические точки на кривых расслаивания пар – жидкость в неоднородных системах
Ю. К. Товбин 1829

Современное развитие гидратной теории растворов Менделеева
Ю. А. Ершов 1843

Критические явления в жидкостях (теория)
Г. А. Мартынов 1847

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические активности компонентов в расплаве системы $NaI–PrI_3$
В. Б. Моталов, Л. С. Кудин, Т. Маркус 1861

Моделирование роста колоний при спинодальном распаде метастабильных фаз
И. К. Разумов 1865

Гетерогенные равновесия и кинетика фазового перехода изотропная жидкость–нематик в многокомпонентной смеси 4-алкил-4'-цианобифенилов
С. В. Костромин, С. В. Бронников, В. В. Зуев 1872

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика комплексообразования в системе тритиадиазолтри[3,4-ди(4-*трет*-бутилфенил)-пиррол]макроцикл–ацетат меди(II)–ДМФА–H_2O
Т. Н. Ломова, Е. Г. Можжухина, Е. А. Данилова, М. К. Исляйкин 1877

Закономерности горения водорода вблизи нижнего предела воспламенения в кинетической области обрыва цепей
Н. М. Рубцов, Г. И. Цветков, В. И. Черныш 1884

Новый метод определения констант скорости диспропорционирования семихинонных радикалов по нестационарной кинетике цепных реакций хинониминов с гидрохинонами
С. Я. Гадомский, В. Т. Варламов 1888

Методика исследования цепных газофазных процессов в поточном реакторе полного перемешивания с регистрацией излучения реакционной смеси
Г. Н. Саргсян 1896

Кинетика жидкофазной гидрогенизации малеата натрия водородом, адсорбированным на поверхности скелетного никеля
П. О. Коростелева, М. В. Улитин, М. В. Лукин, Д. В. Филиппов 1899

Влияние плазмохимической обработки платинового катализатора на его активность в реакции дегидрирования циклогексана
Н. А. Галимова, З. В. Псху, А. В. Наумкин, И. О. Волков, Т. В. Ягодовская, В. Д. Ягодовский 1904

Влияние природы заместителя на адсорбционную способность и скорость жидкофазной гидрогенизации нитробензолов
О. В. Лефедова, И. В. Смирнова, М. П. Немцева 1911

Кинетика и механизм реакции газофазного N-окисления пиридина пероксидом водорода
И. Т. Нагиева 1915

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термохимия координации никотинамида железом(III) и протонирования лиганда в водно-этанольных смесях
К. В. Граждан, С. В. Душина, В. А. Шарнин 1918

Apparent Molar Volume, Viscosity and Adiabatic Compressibility of Some Mineral Sulphates in Aqueous Binary Mixtures of Formamide at 298.15, 308.15 and 318.15 K
M. N. Roy, R. Chanda and B. K. Sarkar 1922

Константы диссоциации фосфорной кислоты в смеси диметилформамид–вода при 298.15 K
Л. П. Сафонова, Ю. А. Фадеева, А. А. Пряхин 1932

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Достижимый перегрев растворов азот–гелий
В. Г. Байдаков 1936

Особенности водородного связывания в сверхкритической воде вблизи кривой насыщения
О. В. Ведь, М. Л. Антипова, В. Е. Петренко, Г. А. Альпер 1942

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Влияние боковых заместителей α-аминокислот на их сорбцию катионообменной мембраной
Е. В. Крисилова, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев, А. В. Крисилов, Г. Ю. Орос 1948

Отрицательная адсорбция атомов хрома на межфазовой границе сплав–оксидная пленка в процессах окисления на воздухе и анодной пассивации сплавов Fe–Cr И Ni–Cr
Ю. Я. Андреев, И. А. Сафонов 1953

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Сравнительный анализ влияния фото- и термоактивации на сенсорные свойства пленок этиопорфирина кобальта (II)
М. А. Гольдштрах, С. Г. Дорофеев, А. А. Ищенко, Ю. М. Киселёв, Н. Н. Кононов 1960

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Фермент-полиэлектролитный комплекс.
Влияние солей на взаимодействие уреазы с полиаллиламином
С. А. Тихоненко, Е. А. Сабурова, Е. Н. Дурденко, Б. И. Сухоруков 1966

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О механизме возникновения свечения и электризации при течении жидкостей в узком канале
М. А. Маргулис, В. Н. Пильгунов 1975

Влияние строения катиона высшей четвертичной аммониевой соли на обмен хлорид–нитрат
Е. М. Рахманько, М. С. Марковская, Л. С. Станишевский, Ю. С. Зубенко, А. Р. Цыганов 1980

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние воды на активность три-*н*-бутилфосфата в системе H_2O–разбавитель
А. В. Очкин, Д. Ю. Гладилов, С. Ю. Нехаевский 1986

Расчет состава органической фазы системы H_2O–HNO_3–три-*н*-бутилфосфат
А. В. Очкин, Д. Ю. Гладилов, С. Ю. Нехаевский 1988

Моделирование сорбции катионов на поверхности селективного сорбента с учетом возможности их десорбции
Е. Р. Щукин, З. Л. Шулиманова, Г.Н. Герасимов, В. Ф. Громов, Л. И. Трахтенберг 1992

Энтальпии растворения и образования L-глутамина в воде и водных растворах KOH
С. Н. Гридчин, П. А. Ромодановский, Н. Г. Дмитриева 1995

Физико-химические свойства эвтонических водных растворов тетрааммиакатов цинка и меди при 293–323 K
А. А. Перетрутов, М. Н. Чубенко, П. П. Ким 1998

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1805–1813

К 175-ЛЕТИЮ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ВЕЛИКИЙ СЫН РОССИИ

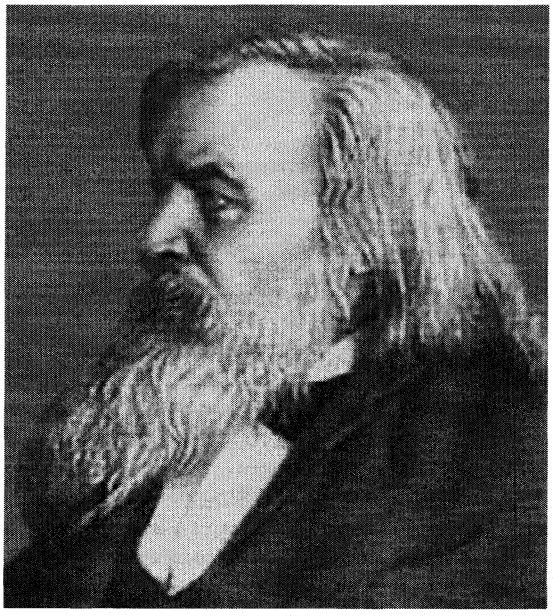
© 2009 г. Ю. Г. Папулов

Тверской государственный университет

E-mail: papulov_yu@mail.ru

Поступила в редакцию 30.01.2009 г.

Освещены основные вехи жизни и деятельности Д.И. Менделеева в связи с 175-летием со дня его рождения. Приведены малоизвестные факты.



"Трудитесь; находите покой в труде, ни в чем другом не найти! Удовольствие пролетит – оно себе; труд оставит след долгой радости – он другим..."
Д.И. Менделеев
"Заветные мысли" (1903–1905)

Со школьной скамьи при изучении химии мы знакомимся с именем замечательного русского ученого-энциклопедиста и мыслителя Дмитрия Ивановича Менделеева. В этом году исполнилось 175 лет со дня его рождения и 140 лет со дня установления им Периодического закона и создания Периодической системы химических элементов – одного из самых блистательных открытий в мировой науке. Однако гений Менделеева прикасался к самым различным областям знаний, оставив в каждой из них основательные труды, будь то химия, физика, метеорология, метрология, экономика, просвещение, философия, социология, техника (кораблестроение, воздухоплавание, пороходелие), промышленность и сельское хозяйство [1–7]. Д.И. Менделееву (и его достижениям) посвящена обширная литература, охватить которую практически невозможно. Мы затронем (на общем фоне) отдельные стороны биографии ученого, включая малоизвестные (и неизвестные) широкому кругу читателей факты. Даты ниже даны (в основном) по старому стилю.

Тверские корни

Немногие знают, что Дмитрий Иванович, сибиряк по-рождению, имеет тверские корни [7–14]. Его дед – Павел Максимович Соколов служил в 1760–1780-х годах священником Покровской церкви в селе Тихомандрицы Вышневолоцкого уезда Тверской губернии (ныне Удомельский район Тверской области). У него и Степаниды Евдокимовны было четыре сына (Василий, Тимофей, Александр, Иван) и три дочери (Наталья, Татьяна, Просковья). Сыновья учились в Тверской духовной семинарии, и получили при этом (кроме Тимофея) разные фамилии: Василий – Покровский (по названию отцовского прихода), Александр – Тихомандрицкий (по названию села и речки), а Иван – Менделеев (есть версия, что фамилия дана учителями по созвучию "мену делать", как соседскому помещику Менделееву, который менял лошадей и прочее[1] [15]; тверской же семинарист любил менять бабки – кости для популярной игры). Таким образом, в Твери произошла эта громкая фамилия...

Иван Менделеев родился 16 февраля 1783 г. в селе Тихомандрицы. После обучения в Тверской духовной семинарии он поступил (1804) в Педагогический институт[2] в Петербурге, который окончил в 1807 г. и получил назначение в Тобольск, где стал учителем "философии, изящных

[1] Эта версия изложена в родословной, составленной братом ученого – Павлом Ивановичем Менделеевым.

[2] Педагогический институт, созданный в 1804 г., приравнивался к университетам. В 1816 г. он был признан *главным* по отношению ко всем другим пединститутам страны, что отразилось в его названии. Это было закрытое учебное заведение, призванное готовить верных приверженцев монархии. Упразднен в 1859 г.

искусств и политической экономии" в классической гимназии. В 1809 г. он женился на Марии Дмитриевне (из семьи сибирских купцов Корнильевых). В октябре 1818 г. его назначили директором училищ Тамбовской губернии. В 1823–1827 гг. Менделеевы жили в Саратове, после чего возвратились в Тобольск, где Иван Павлович стал директором Тобольской гимназии. 27 января 1834 г. (8 февраля по н.ст.) у них семнадцатым по счету родился сын Дмитрий.

В год рождения Дмитрия его отец ослеп (у Ивана Павловича была катаракта). После удачной операции в Москве зрение ему было возвращено, однако к прежней работе он уже вернуться не смог. 12 октября 1847 г. И.П. Менделеев скончался.

Жизненный путь

В год окончания Д.И. Менделеевым Тобольской гимназии (1849) Мария Дмитриевна выехала с ним (и дочерью Елизаветой) в Москву, чтобы определить Дмитрия в Московский университет. Однако этого сделать не удалось, так как Тобольская гимназия относилась к Казанскому учебному округу и, по существующим тогда правилам, Дмитрий Иванович мог поступать только в Казанский университет. Менделеевы прожили в Москве зиму и весной 1850 г. выехали в Петербург с надеждой определить Дмитрия в одно из высших учебных заведений столицы. В Петербургский университет путь был закрыт (по тем же причинам). Отпали Горный институт и Медико-хирургическая академия. Оставался Главный педагогический институт (ГПИ), где в свое время учился отец. Но в ГПИ набор студентов происходил раз в два года, и 1850 год был неприемным. Лишь после долгих хлопот Марии Дмитриевне удалось добиться, чтобы для Дмитрия Менделеева было сделано исключение, и он, выдержав вступительные экзамены, в августе 1850 г. был зачислен "казенно-коштным" студентом на физико-математический факультет ГПИ.

Вероятно, сильное напряжение оказалось гибельным для матери Менделеева. Она как-то стала чахнуть без видимой причины; 20 сентября 1850 г. в возрасте 57 лет от роду ее не стало.

Со дня приезда в Петербург Дмитрий Иванович стал прихварывать. У него болела грудь, открылось кровохарканье – грозный признак чахотки (от этой болезни умер его отец и три сестры). В январе 1853 г. он слег и оказался в лазарете. Институтский лекарь Кребель приговорил его к смерти. "Ну этот-то уже не поднимется..." – сказал он однажды во время обхода директору, думая, что Менделеев спит.

Несмотря на болезнь, Менделеев продолжал учиться. В ГПИ преподавали тогда первоклассные ученые своего времени, оказавшие сильное влияние на формирование личности будущего ученого. Это – химик А.А. Воскресенский, математик М.В. Остроградский, физик Э.Х. Ленц, ботаник И.О. Шиховский, зоолог Ф.Ф. Бранд, минералог С.С. Куторга и др. В мае 1855 г. Менделеев блестяще окончил институт – первым по выпуску с золотой медалью.

После учебы Менделеев был оставлен при институте для подготовки к званию магистра. Но врачи рекомендовали ему ехать на юг. В начале октября 1855 г. Дмитрий Иванович выехал в Симферополь, где должен был занять место старшего учителя естественных наук в гимназии. Но шла Крымская война, и гимназия была закрыта. Дмитрий Иванович показался здесь знаменитому хирургу Н.И. Пирогову, который определил у него наличие не очень опасного порока сердечного клапана и тем самым вернул молодому человеку веру в свои жизненные силы. Вспоминая о великом медике, Менделеев восхищенно говорил: "*Это был врач! Насквозь человека видел, сразу мою натуру понял*". В конце октября 1855 г. Менделеев переехал в Одессу, где получил место преподавателя гимназии при Ришельевском лицее.

В апреле 1856 г. Менделеев покинул Одессу и выехал в Петербург, где в мае успешно сдал магистерские экзамены; в сентябре защитил магистерскую диссертацию В январе 1857 г. он стал приват-доцентом Петербургского университета. В 1859 г. молодой ученый был отправлен в двухгодичную заграничную командировку "для усовершенствования в науках" в Гейдельберг (здесь работали крупные ученые Кирхгоф и Бунзен), во время которой побывал во многих городах Европы. Участвовал в работе Международного съезда химиков в г. Карлсруэ (1860).

Вернувшись в феврале 1861 г. в Петербург, Менделеев продолжил преподавательскую деятельность в университете (одновременно – в некоторых других вузах). В январе 1865 г. он защитил докторскую диссертацию[3] "О соединении спирта с водой" и был утвержден вначале экстраординарным профессором, затем – ординарным профессором по кафедре технической химии университета. В 1867 г. стал преемником своего учителя А.А. Воскресенского по кафедре неорганической химии, которую возглавлял на протяжении следующих 23 лет.

В 1890 г. Д.И. Менделеев (из-за конфликта с министром народного просвещения И.Д. Деляновым, который отказался принять от него петицию студентов) оставил университет и перешел в Морское ведомство, в 1892 г. – в Главную палату мер и весов, где проработал до конца жизни.

[3] Менделеев (вопреки расхожей легенде) не изобретал водку – она существовала до него. Он лишь рассчитал идеальное соотношение спирта с водой, то есть ее крепость – 38 градусов (для упрощения расчетов чиновники округлили ее до 40°).

Учитель

А.А. Воскресенский создал одну из первых самостоятельных химических школ в России. Среди его учеников значатся Д.И. Менделеев, Н.Н. Бекетов, Н.А. Меншуткин, Н.Н. Соколов, П.П. Алексеев и др. Современниками он был назван "*дедушкой русской химии*" [16–20].

"Принадлежа к числу учеников Воскресенского, – писал Менделеев, – я живо помню ту обаятельность безискусственной простоты изложения и то постоянное наталкивание на пользу самостоятельной разработки научных данных, какими Воскресенский вербовал много свежих сил в область химии". Когда 27 мая 1855 г. Дмитрий Иванович показал на выпускном экзамене по химии исключительно глубокие знания (и, по свидетельству очевидцев, "излагал даже некоторые новые идеи"), члены комиссии поздравили сияющего Воскресенского "со столь талантливым и так хорошо подготовленным учеником". А.А. Воскресенский по отечески относился к Менделееву и неоднократно поддерживал его[4]. "У доброго простого Александра Абрамовича, – признается Менделеев (1861), – обедаю все время".

Создание Периодической системы

Периодическая система элементов – величайшее достижение человеческой мысли [21–23]. Конечно, ее создание занимало не один день. Но датой открытия считается 17 февраля 1869 г. (1 марта по н.ст.) [7, 22].

В этот день Дмитрий Иванович по поручению Вольного экономического общества (ВЭО) собирался поехать в Тверскую губернию для осмотра артельных сыроварен. Утром он получил от секретаря ВЭО А.И. Ходнева письмо, на обороте которого сделал первый набросок расположения элементов (что-то стало получаться). Поездка была отложена. Целый день Менделеев работал над таблицей, используя своеобразные карточки ("химический" пасьянс). Утомленный сверхмеры, уснул и увидел (по свидетельству его близкого друга, профессора геологии Петербургского университета А.А. Иностранцева) таблицу во сне[5], где элементы расставлены как надо (только в одном месте впоследствии оказалась нужной поправка). Вечером этого же дня набело переписанную таблицу под названием "Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве" отправил в типографию.

Конечно, Д.И. Менделеев опирался на работы своих предшественников. Были известны триады И. Деберейнера, "земная" спираль А. Шанкуртуа, октавы Дж. Ньюлендса[6], таблицы У. Одлинга и Л. Мейера и др. [21]. Эти классификации не могли претендовать на роль всеобщей системы элементов. Однако возникли споры о приоритете, которые закончились в пользу Менделеева. В конце концов, даже Лотар Мейер признал: "В 1869 году, раньше, чем я высказал свои мысли о периодичности свойств элементов, появился реферат статьи Менделеева... Это все было опубликовано Менделеевым до меня и вообще впервые. Я открыто сознаюсь, что у меня не хватило смелости для таких дальновидных предположений, какие с уверенностью высказал Менделеев".

Другие достижения

Д.И. Менделеев был универсальным ученым. Он открыл существование критической температуры (1860), вывел уравнение состояния идеального газа (1874), обобщив уравнение Клапейрона; разработал "гидратную" теорию растворов (1865–1887); выдвинул гипотезу о происхождения нефти из карбидов металлов (1877); предложил принцип дробной перегонки при ее переработке. Высказал идею о подземной газификации угля (1888), о строительстве газопровода; изобрел новый бездымный (пироколлодийный) порох (1890–1892). Важна роль ученого в развитии метрического дела в России, метрологических исследований, геологических изысканий, химизации сельского хозяйства. Известны его проекты строительства ледоколов, первых самолетов и т.д.

Менделеев – автор фундаментального труда "Основы химии", выдержавшего при его жизни восемь изданий. «Четыре предмета составили мое имя, – писал Менделеев на склоне лет, – Периодический закон, исследование упругости газов, понимание растворов как ассоциаций и "Основы химии"».

В 1868 г. по инициативе Д.И. Менделеева было создано Русское физико-химическое общество.

Поездки и путешествия

Д.И. Менделеев не был кабинетным ученым. Он много ездил по стране. В декабре 1868 г. Дмитрий Иванович вместе с Н.В. Верещагиным (братом известного художника) по заданию ВЭО предпринял поездку в Бежецкий уезд Тверской губернии для изучения производства молочных продуктов (было осмотрено около 10 хозяйств). В марте 1869 г. состоялась его поездка в Тверскую и Новгородскую губернии для изучения артельного сыроварения (результаты этих поездок были отражены в докладе, с которым он выступил 20 мар-

[4] Так, летом 1861 г. Воскресенский рекомендует Менделеева на свое место по кафедре химии в Инженерной академии.

[5] Такое озарение во сне тоже воспринимается некоторыми как легенда.

[6] Как утверждает В. Клемм (см. [21]), Менделеев об октавах Ньюлендса не знал.

та 1869 г. на собрании ВЭО). Менделеев участвовал в работе II Съезда сельских хозяев (Москва, 1870), III Съезда русских естествоиспытателей (Киев, 1871), Торгово-промышленного съезда (Москва, 1882) и т.д.

Примечательны поездки Менделеева на Кавказ (1863, 1880, 1886) для обследования нефтяного дела, в Донецкий бассейн (1888) для изучения каменноугольной промышленности, на Урал и в Западную Сибирь[7] (1899) для изучения производства чугуна и железа.

Д.И. Менделеев часто бывал за границей [4, 7] – в Германии, Франции[8], Англии[9], США[10], Италии, Швейцарии, Швеции и др.

Боблово. Полет на воздушном шаре

В 1865 г. Менделеев приобрел имение Боблово в 18 км на восток от г. Клина, где развернул работы по агрохимии и сельскому хозяйству. Недалеко от Боблово находилось Шахматово – имение его друга и соратника, известного ученого-ботаника А.Н. Бекетова (бывшего долгое время ректором Петербургского университета). Это имение вошло в историю русской культуры как место, связанное с жизнью поэта Александра Блока (внука А.Н. Бекетова), ставшего в 1903 г. мужем дочери Менделеева – Любови [25].

7 августа 1887 г. Менделеев совершил полет на воздушном шаре для наблюдения полного солнечного затмения (за всю историю жители Москвы могли видеть такое явление всего два раза – в 1415 и 1476 годах). Техническое общество вначале планировало поднять шар из Твери, но затем выбор пал на Клин. Шар взлетел в 6 час. 35 мин., в 8 час. достиг наивысшей высоты (3.8 км) и, пролетев около 100 км, благополучно приземлился в 9 час. 20 мин. утра около деревни Спас-Угол Калязинского уезда Тверской губернии.

Млево. Письма отца Д.И. Менделеева

Дмитрий Иванович неоднократно бывал на земле своих предков и в других местах Тверского края. Летом 1852 г. он, будучи студентом ГПИ, гостил у своей двоюродной сестры – Елизаветы Тимофеевны Георгиевской (1814–1887, урожденной Соколовой) в селе Млево Вышневолоцкого уезда (ныне Удомельский район). Летом 1854 г. Менделеев снова жил во Млево (см. [5]); по заданию профессора Шиховского он собрал гербарий, часть которого сохранилась. Есть сведения, что Менделеев посетил своих родственников в с. Млево по дороге в Крым в конце лета 1855 года.

Млево (на реке Мсте) – важная веха в жизни Соколовых [26, 27]. Одно время здесь жила мать семейства Степанида[11] Евдокимовна, братья Ивана Павловича Менделеева – Тимофей Соколов и Василий Покровский (родные дяди Дмитрия Ивановича) и сестры. Тимофей и Василий служили (1820–1840 гг.) священниками в храме Спаса Нерукотворного Образа во Млево. Сохранились захоронения семьи Соколовых и Георгиевских, а также Любских (родственников ученого по линии Соколовых)[12].

Внучка Е.Т. Георгиевской учительница с. Млево Н. Любская сохранила подлинные десять писем, написанные Иваном Павловичем Менделеевым (частично с Марией Дмитриевной) к родичам во Млево [26–28].

В письме от 15 ноября 1823 г. из Саратова Иван Павлович пишет: "Дражайшая родительница Стефанида Евдокимовна! Любезнейшие братцы, честнейшие иереи и милая сестрица! Будьте все здоровы и благополучны... Я с семейством своим выехал из Тамбова, получив от Казны 550 рублей на проезд, 9-го сентября и приехали весьма благополучно в Саратов... И я опять стал телом подалее, но душа моя так же близка к Вам, как и всегда была... 24 октября в 8 часов вечера моя старуха обрадовала меня рождением сына Ивана[13], которому наречено имя единаго из трех вселенских Святителей. Помолитесь, да сохранит его Господь Бог наш Иисус Христос... Вы спросите: лучшее ли я место получил или худшее? На первый раз скажу: лучше, хотя жалование одно, но есть другие выгоды, дел здесь более: ибо всезапутана, перепутано, и благодарю свое начальство, что оно делает мне много доверия. Препоручено мне ревизия всех дел моего предшественника... Здесь учителя также хороши, как и в Тамбове... 19 ноября. Дети мои, слава Богу, здоровы... Прошу себе и всему моему семейству у маменьки благословения –

[7] Во время этой поездки Менделеев посетил родной Тобольск, где не был более 50 лет.

[8] В том числе на Всемирной выставке в Париже (1867), II Международной конференции мер и весов (Париж, 1895).

[9] В частности, Менделеев был приглашен в Англию выступить с двумя лекциями на Фарадеевских чтениях. Однако прочел только одну "Попытка приложения к химии одного из начал естественной философии Ньютона" (19 мая 1889 г.) из-за болезни сына Василия он срочно вернулся в Россию. Другая лекция "Периодическая законность химических элементов" была прочитана от имени Менделеева Дж. Дьюаром (23 мая 1889 г.). Лекции изданы [24].

[10] Здесь упомянем посещение Менделеевым Всемирной промышленной выставки в Филадельфии (1876) для ознакомления с положением нефтяного промысла.

[11] В другой транскрипции – Стефанида. Где и когда умер Павел Максимович, – неизвестно (возможно, он похоронен на погосте Тихомандрицы или во Млево).

[12] Здесь же во Млево находится, как полагают, могила легендарной Марфы-Посадницы (Марфы Борецкой, умершей в 1492 г.).

[13] Выходит, брат Д.И. Менделеева Иван Иванович родился раньше, чем указано в [7].

прошу всем родным от меня кланяться. Прошу Вас, братцы, писать ко мне – не сердитесь, что редко пишу. Дел множество – уведомляйте о Вашем житии-бытии. Я с семейством своим не нуждаюсь в нужнейшем, а лишнего нет ничего. Прощайте – будьте благополучны – не забывайте Вашего сына, дочь, внучек и внука. Ваш покорнейший сын и брат Иван Менделеев".

В другом письме от 13 мая 1833 г. из Тобольска Иван Павлович пишет, что "...было решено господином министром перевести меня директором в Тобольск, куда с получением приказа и приехал с семейством своим 4 февраля 1828 года". В конце письма Иван Павлович просит родных сообщить ему о милой нашей Тихомандрице, "существует ли церковь и производится ли в ней служба; ибо ведь малоприходные церкви упразднены" и т.д.

Письма дают новые сведения о детстве, обстановке в семье и родителях великого ученого. Они переданы в Музей-архив Д.И. Менделеева при Санкт-Петербургском университете[14] [27].

Братья и сестры. Семья

У Ивана Павловича (1783–1847) и Марьи Дмитриевны (1793–1850), как отмечалось, было 17 детей. Восемь из них умерли в младенчестве.

Д.И. Менделеев был дважды женат. В 1862 г. он обвенчался с Ф.Н. Лещевой (1828–1906). Феозва Никитична окончила Екатерининский институт в Москве, отличалась большой начитанностью. В 1881 г. их брак распался. В апреле 1882 г. состоялось венчание Д.И. Менделеева с А.И. Поповой[15] (1860–1942), которое наделало много шума[16]. Анна Ивановна училась в консерватории (по классу фортепиано), затем в Академии художеств. Создала (как упоминалось) несколько портретов Дмитрия Ивановича. Написала книгу "Менделеев в жизни (М., 1928).

От первого брака у Д.И. Менделеева было двое взрослых детей: Владимир (1865–1898) и Ольга (1868–1950); от второго брака – четверо: Любовь (1881–1939), Иван (1883–1936), близнецы: Василий (1886–1922) и Мария (1886–1952). Владимир окончил Морской кадетский корпус, служил офицером во флоте (в 1890–1892 гг. он совершил плавание на фрегате "Память Азова" вокруг Азии на Дальний Восток). Ольга (в замужестве Трирогова) жила с мужем – инспектором Министерства путей сообщения в разных городах; написала книгу "Менделеев и его семья" (М., 1947). Иван – научный работник (помогал отцу в ряде работ); Василий – конструктор (им разработан проект тяжелого танка), Любовь (жена А.А. Блока) – деятель театра, играла в труппе В.Э. Мейерхольда, интересовалась балетом; Мария (в замужестве Кузьмина) окончила Высшие женские сельскохозяйственные курсы в Петербурге. (Преподавала в техникумах, заведовала Музеем-архивом Д.И. Менделеева при Ленинградском университете). С ее участием издан "Архив Д.И. Менделеева" (Л., 1951).

Дмитрий Иванович был обделен внуками [2–7]. В 1892 г. во время стоянки фрегата "Память Азова" в порту Нагасаки офицеры и матросы корабля могли оформить брачный контракт с приглянувшейся японкой. Так и случилось с мичманом Владимиром Менделеевым. Его временной контрактной женой стала Така Хидэсима, которая в январе 1893 г. произвела на свет дочь Фудзи – первую внучку Д.И. Менделеева[17] [29]. Вернувшись в Россию, Владимир в 1896 г. женился на В.К Лемох, дочери известного художника. Через год у них появился сын Дмитрий. После скоропостижной смерти Владимира (19 декабря 1898 г.) Менделеев обратился к невестке с просьбой отдать ему внука: "Милая, родная Варвара Кирилловна. Отдайте мне Митюшу, Христа ради. Это была бы радость моя, и мне кажется, все бы устроилось наилучшим образом. Буду лелеять его как сына...". Однако получил отказ (вмешался и старик Лемох). Лемохи не уберегли Митю: в возрасте 3.5 года он умер [2]. У Ольги Дмитриевны была дочь Наташа (1894 года рождения), любимая внучка Д.И. Менделеева. Известна также его внучка, дочь Марии Менделеевой-Кузьминой – Екатерина Дмитриевна Менделеева-Каменская (1925 года рождения), работавшая в Кунсткамере, Музее антропологии и этнографии. Она ушла из жизни в начале 90-х годов XX века и оставила после себя сына Александра Евгеньевича Каменского [29] – единственного прямого правнука Дмитрия Ивановича Менделеева.

Менделеев и искусство

Дмитрий Иванович часто бывал на художественных выставках, хорошо разбирался в живописи. Известны "менделеевские среды", на которых бывали И.Н. Крамской, И.Е. Репин,

[14]Одно письмо Ивана Павловича (1823 г.) Стефаниде Евдокимовне во Млево из Саратова хранится в Удомельском краеведческом музее.

[15]Консистория наложила епитимью – семилетнее покаяние, в течение которого Менделеев не мог венчаться вновь. В апреле 1882 г. священник Адмиралтейской церкви Куткевич в нарушение запрета консистории обвенчал Менделеева и Попову за 10000 руб. На другой день его лишили духовного сана.

[16]Некий генерал просил Александра III дать ему разрешение на второй брак, в чем царь упорно отказывал. И тогда, исчерпав все доводы, генерал решил напомнить Александру III, что есть де вторая жена у Менделеева. На что император ответил: "Это верно... Да Менделеев у меня один".

[17]Дмитрий Иванович принял активное участие в судьбе девочки. По воспоминаниям Ольги Дмитриевны, он ежемесячно посылал Таке определенную сумму (и, вероятно, имел с ней переписку).

Н.А. Ярошенко, Г.Г. Мясоедов, В.Е. Маковский, В.И. Суриков, И.И. Шишкин, А.И. Куинджи[18] и др. По воспоминаниям сына И.Д. Менделеева "Отец... так же дышал искусством, как и наукой, которые считал двумя сторонами единого нашего устремления к красоте, к вечной гармонии, к высшей правде" [25].

Многие русские художники писали портреты Менделеева, стараясь передать величие и неповторимость личности ученого. Широко известны портреты кисти И.Н. Крамского (1878), И.Е. Репина (1885, 1907), Н.А. Ярошенко (1886, 1894), карандашные рисунки М.А. Врубеля (80-е гг.) и др. Несколько портретов и рисунков сделаны женой А.И. Менделеевой.

Д.И. Менделеев был избран в Академию художеств (1893), входил в состав Совета Академии.

Убеждения. Гражданин и человек

Д.И. Менделеев придерживался монархических взглядов. Но не состоял ни в одной из партий (хотя предложения были). В революциях видел разрушительную силу (его отпугивали народовольцы, совершающие террористические акты). Был религиозным человеком (в религии видел оплот нравственности для русского человека). По своим философским убеждениям Д.И. Менделеев выступает как материалист, стихийно стоявший на позициях диалектики. Хорошо известны слова Ф. Энгельса "Менделеев, применив бессознательно гегелевский закон перехода количества в качество, совершил научный подвиг, который смело можно поставить рядом с открытием Леверье, вычислившим орбиту еще неизвестной планеты Нептуна".

Патриот, страстно любящий Россию, он мучительно искал выход из "домашних неурядиц", писал докладные записки правительству и царю. Был всегда на стороне студентов во время студенческих волнений. В меру сил старался защитить демократические университетские традиции.

Менделеева еще при жизни называли гением. На что он сердито отвечал: "Гений? Какой там гений?! Работал всю жизнь – вот вам и гений!". Александр Блок в своём письме дочери ученого – Любови – от 15 мая 1903 г. писал: "Твой папа вот какой: он давно все знает, что бывает на свете. Во все проник. Не укрывается от него ничего. Его знание самое полное. Оно происходит от гениальности, у простых людей такого не бывает..." Л.А. Чугаев (помимо других достоинств) отмечал в Менделееве "государственный ум, которому, к сожалению, не суждено было стать государственным человеком, но который видел и понимал задачи и будущность России лучше представителей нашей официальной власти".

Дмитрий Иванович был личностью в высшей степени самобытной, с ярко выраженной индивидуальностью. Натура живая, увлекающаяся, деятельная. И преданная тому, что он считал делом всей своей жизни (наука и промышленность, преподавание).

Внешность Менделеева была своеобразна. По воспоминаниям жены А.И. Менделеевой [25] "Цвет лица Дмитрия Ивановича был скорее бледный, ничего "красочного", кричащего. Длинные пушистые, светло-каштановые раньше, потом с проседью и позднее седые волосы и борода. Темносиние (не прозрачные) глаза, прекрасно вылепленный череп, правильный прямой славянский нос, красиво очерченный крупный рот, необыкновенно подвижные надбровные дуги без бровей делали его лицо заметным и незабываемым везде, где бы он не появлялся... ". И далее ([25]):

"Дмитрий Иванович был большого роста, никогда не был полным, плечи несколько приподняты... Очень выразительны у него были руки, "психические", как говорят... И странно – все жесты и экспрессии его лица и рук были всегда своеобразны, красивы, хотя он об этом совсем не думал. Тембр голоса у него был баритон, звучный, приятный, металлический, но в разговоре он переходил иногда на глухие, низкие ноты баса и на высокие теноровые. И эта изменчивостьи жестов, и самого голоса придавали много живости и интереса к его словам, разговорам и речам... Одежде и так называемым приличиям он не придавал ни малейшего значения во всю свою жизнь".

Увлечения

На досуге Менделеев занимался фотографией (имел фотоаппарат, изготовленный по собственному чертежу). Неплохо играл в шахматы (обыгривал даже М.И. Чигорина). Имел склонность переплетать книги, клеить рамки для портретов, изготовлять чемоданы. Однажды, когда в Гостином дворе он отбирал нужный материал, один из покупателей спросил: "Кто этот почтенный господин?" "Таких людей знать надо, – с уважением в голосе пояснил приказчик. – Это мастер чемоданных дел Менделеев".

Смерть

11 января 1907 г. Главную палату мер и весов посетил новый министр торговли и промышленности Д.А. Философов. Дмитрий Иванович, показывая министру свои владения, жестоко простудился на резком ветру. Болезнь развивалась быстро. 20 января 1907 г. (2 февраля по н.ст.) Мен-

[18] Глубокое впечатление на Менделеева произвела картина Куинджи "Ночь на Днепре", что он выразил в статье "Перед картиною Куинджи" (газета "Голос", 13 ноября 1880 г.). В ней приведены его размышления о единстве развития науки и искусства.

делеев скончался... Похороны состоялись 23 января. В 10 часов в церкви Технологического института прошло отпевание. После панихиды многотысячная толпа растянулась почти на версту на пути к Волковому кладбищу. Улицы, по которым двигалось похоронное шествие, были совершенно запружены народом. Петербург давно не видел такого выражения общей скорби. В самом начале процессии шли студенты и несли большую белую доску, где была изображена знаменитая Периодическая система элементов...

Вдова покойного, Анна Менделеева, получила от Его Величества Государя Императора телеграмму следующего содержания [30]: "Разделяя искреннее ваше горе, выражаю вам чувство сердечного соболезнования в постигшей вас тяжкой утрате. В лице незабвенного Дмитрия Ивановича, Россия лишилась одного из великих своих сынов". НИКОЛАЙ. Похороны Д.И. Менделеева, по Высочайшему повелению, приняты за счет государства [30].

Мозг Менделеева не был погребен вместе с телом; он препарирован и помещен на хранение... Он отличается весом и обилием извилин в передней его части. Все его внешние данные указывают на то, что такой мозг мог принадлежать лишь гиганту творческой мысли [31].

Выборы в академию

Д.И. Менделеев был избран членом-корреспондентом Петербургской академии наук (1876). После смерти Н.Н. Зинина (1880) при физико-математическом отделении академии освободилась кафедра технологии и химии. Академики П.Л. Чебышев, Ф.В. Овсянников, Н.И. Кокшаров и А.М. Бутлеров подали представление об избрании в экстраординарные академики Д.И. Менделеева, которому, как было сказано, "принадлежит по праву место в первенствующем ученом сословии Российской Империи".

Баллотирование состоялось 11 ноября того же года. На заседании присутствовали 18 человек. Для избрания требовалось 2/3 голосов. Менделеев получил девять "за" и не был избран. Этот факт вызвал многочисленные протесты научной общественности.

"Нобелиана" Дмитрия Менделеева

В 1904 г. английские ученые Дж.У. Стретт (лорд Рэлей) и У. Рамзай удостоились нобелевских наград: первый – по физике за открытие аргона, второй – по химии "в знак признания открытия им в атмосфере различных инертных газов и определения их места в Периодической системе".

Д.И. Менделеев трижды (1905, 1906, 1907) номинировался на Нобелевскую премию. Первые номинации ему дали голландский физико-химик, нобелевский лауреат по химии 1901 года Я. Вант-Гофф, немецкий химик О. Хертвиг, профессор Стокгольмского университета, председатель Нобелевского комитета по химии С.О. Петтерссон (среди номинаторов не оказалось ни одного соотечественника)[19] [32].

Говоря об открытии Менделеевым Периодической системы элементов, Вант-Гофф подчеркнул, что недавние обнаружения инертных газов "устранили всякие сомнения" в фундаментальности этого достижения. Петтерссон убедительно и эмоционально обосновал право Д.И. Менделеева на Нобелевскую премию. Позднее присоединились другие номинаторы [32].

Нобелевскими лауреатами по химии в это время стали А. Байер (1905), А. Муассан (1906), Э. Бухнер (1907).

Награды. Признание

Менделеев был награжден орденами Станислава II степени (1865), Святой Анны II степени (1869), Святого Владимира II степени (1896), Александра Невского (1905). Имел чин статского советника. Он был удостоен высшей научной награды России того времени – Демидовской премии за учебник "Органическая химия" (1863). Английское химическое общество присудило Менделееву медаль Фарадея (1889), Лондонское королевское общество – медаль Дэви (1882) и медаль Копли (1905). Он имел также медаль Академии метеорологической аэростатики (Париж, 1887) и др.

Д.И. Менделеев был избран членом более, чем 130 академий, университетов и научных обществ мира, в том числе действительным членом Лондонского и Эдинбургского королевских обществ, почетным членом Национальной академии наук США, Ирландской, Римской, Берлинской, Бельгийской, Датской, Чешской и других академий.

Имя Менделеева было присвоено Российскому химическому обществу. Его именем названы вузы страны, музеи, улицы и т.д. Есть вулкан Менделеева (остров Кунашир), ледник Менделеева, подводный хребет Менделеева, кратер Менделеева (на Луне) и т.п. Академия наук СССР (1962) учредила премию и Золотую медаль им. Д.И. Менделеева за лучшие работы в области химии и химической технологии. В его честь назван 101-й элемент Периодической системы. Один раз в четыре-пять лет созываются Менделеевские съезды по общей и прикладной химии.

Представляя фигуру Менделеева в телепроекте года "Имя России" (2008), где он вошел в число 12 лучших, С.П. Капица сказал: "Менделеев –

[19]Среди ученых, наделенных правом выдвигать нобелевских кандидатов, был Н.А. Меншуткин, но он высказался за А. Муассана.

это... самосознание России, обращенное в будущее".

Послесловие

В память о великом ученом на Тверской земле в местах, связанных с истоками рода Менделеевых, проводятся Менделеевские праздники (начиная с 1988 г.) и региональные Менделеевские чтения (с 2005 г.). Во время первого Менделеевского праздника (1988) на доме возле Млевской церкви, где останавливался Д.И. Менделеев, была установлена мемориальная доска: "В этом доме летом 1852 года жил и работал выдающийся русский ученый-химик Дмитрий Иванович Менделеев".

В 1998 г. во время десятого Менделеевского праздника на родине деда и отца Дмитрия Ивановича у ворот старинного сельского кладбища (около с. Касково), где стояла когда-то церковь Покрова Пресвятой Богородицы, установлен памятный знак:

"На рубеже XVIII – XIX веков здесь стояла
ПОКРОВСКАЯ ЦЕРКОВЬ,
священником которой был
ПАВЕЛ МАКСИМОВИЧ СОКОЛОВ,
дед ученого Д.И. Менделеева"

"Торжественно было отмечено 170-летие со дня рождения Д.И. Менделеева (2004). В Удомле состоялась конференция "Менделеев и Тверской край", опубликованы юбилейные статьи [33–38]. Важный вклад в тверское менделееведение вносят региональные Менделеевские чтения. Основные темы чтений: 1) историко-биографические исследования, связанные с именем Дмитрия Ивановича Менделеева; 2) химические элементы, их происхождение и эволюция, распространение, миграция радиоактивных элементов и т.д.; 3) структура Периодической системы элементов; систематика частиц различной природы; 4) периодичность свойств атомов, молекул и веществ; 5) проблемы современного химического образования. В чтениях широко представлены студенты и школьники [39–43].

28–30 апреля 2009 г. состоялись V региональные Менделеевские чтения, посвященные 175-летию со дня рождения ученого [44]. Представлена генеалогия Д.И. Менделеева (с XVI в.) [44–46].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волков В.А., Вонский Е.В., Кузнецова В.И.* Выдающиеся химики мира (биографический справочник). М.: Высшая школа, 1991, 656 с.
2. *Смирнов Г.В.* Менделеев. М.: Молодая гвардия, 1974. 336 с.
3. *Писаржевский О.Н.* Дмитрий Иванович Менделеев. М.: Наука, 1974. 392 с.
4. *Фигуровский Н.А.* Дмитрий Иванович Менделеев. 1834–1907. М.: Наука, 1983. 287 с.
5. *Макареня А.А., Нутрихин А.И.* Менделеев в Петербурге. Л.: Лениздат, 1982. 288 с.
6. *Макареня А.А., Рысев Ю.В.* Д.И. Менделеев. М.: Просвещение, 1983. 128 с.
7. *Добротин Р.Б., Карпило Н.Г., Керова Л.С., Трифонов Д.Н.* Летопись жизни и деятельности Д.И. Менделеева. Л.: Наука, 1984. 540 с.
8. *Папулов Ю.Г., Папулов Р.Ю.* // Матер. Междунар. научн. конф. "История и методология химии". Ростов-на-Дону, 1998. С. 27–28.
9. *Папулов Ю.Г., Папулов Р.Ю., Чулкова Л.В.* // История химии: область науки и учебная дисциплина. К 100-летию профессора Н.А. Фигуровского. М.: Изд-во МГУ, 2001. С. 227–233.
10. *Папулов Ю.Г., Чулкова Л.В.* // Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань, 2003. С. 161.
11. *Папулов Ю.Г., Чулкова Л.В.* // Вестн. Тверского гос. ун-та. 2003. Вып. 1. С. 127.
12. *Папулов Ю.Г., Левин В.П., Виноградова М.Г.* Строение вещества в естественно-научной картине мира. Молекулярные аспекты. 2-е изд. Тверь: ТвГУ, 2005. 208 с.
13. *Папулов Ю.Г., Левин В.П., Виноградова М.Г.* Строение вещества в естественно-научной картине мира. Молекулярные аспекты: 3-е изд. (в трех частях). Тверь: ТвГУ, 2006. Ч. I. 84 с.
14. *Папулов Ю.Г.* Строение молекул. 3-е изд. Тверь: ТвГУ, 2008. 232 с.
15. *Архив Д.И.* Менделеева: Автобиогр. материалы. Л.: Изд-во ЛГУ, 1951. Т. 1. С. 11.
16. *Плетнер Ю.В.* Дедушка русской химии. Калинин, 1959. 46 с.
17. *Богатова Т.* // Тверские ведомости, 1994. № 28.
18. *Суслов А.А.* Город Торжок и Новоторжский район (историко-экономический очерк). Калинин, 1958. 126 с.
19. *Менделеев Д.И.* Сочинения. Л.; М.: Изд-во АН СССР, 1949. Т. 15. С. 335.
20. *Менделеев Д.И.* Сочинения. Л.; М.: Изд-во АН СССР, 1949. Т. 15. С. 622–625.
21. Сто лет периодического закона химических элементов/Гл. ред. Н.Н. Семенов. М.: Наука, 1969. 384 с.
22. *Кедров Б.М.* Микроанатомия великого открытия. К 100-летию закона Менделеева. М.: Наука, 1970. 248 с.
23. *Дмитриев И.С.* Периодический закон Д.И. Менделеева. История открытия. С.-Петербург, 2001. 156 с.
24. Два Лондонскихъ чтения Д. Мендельева. С.-Петербург, 1889. 59 с.
25. Д.И. Менделеев в воспоминаниях современников. М.: Атомиздат, 1973. 272 с.
26. *Разина Т.Ф.* Размышления о добром и прекрасном. 2-е изд. Удомля: Фактор, 2006. 96 с.

27. Село Млево. Малая книжная серия "Удомельской старины". Вышний Волочек: Изд-во "Ванчакова линия", 2008. 128 с.
28. *Макареня А.А., Махова Л.В.* // Химия в школе. 1984, № 6. С. 11.
29. Известия. 2005. № 50.
30. Нива, 1907, № 5. С. 79–80.
31. Нива, 1907. № 12. С. 186.
32. *Блох А.М.* // Природа. 2002. № 2. С. 72.
33. *Подушков Д.Л.* // Удомельская старина. 2004. № 35.
34. *Разина Т.* // Удомельская газета. 2004. № 4.
35. *Трифонов Д.* // Тверская жизнь. 2004. № 26.
36. *Папулов Ю.Г.* // Тверские ведомости. 2004. № 6.
37. *Папулов Ю.Г.* // Тверские памятные даты на 2004 г. Тверь: Альфа-Пресс, 2004. С. 57.
38. *Папулов Ю.Г.* // Записки тверских краеведов. Тверь: Русская провинция, 2005. № 5. С. 7–26.
39. Тез. докл. I Региональных Менделеевских чтений. Удомля, 19–21 мая 2005 г. Удомля: КалининАтом-ТехЭнерго, 2005. 45 с.
40. Тез. докл. II Региональных Менделеевских чтений. Удомля, 27–29 апреля 2006 г. Тверь: ТвГУ, 2006. 44 с.
41. Тез. докл. III Региональных Менделеевских чтений. Удомля, 19–21 апреля 2007 г. Тверь: ТвГУ, 2007. 56 с.
42. Тез. докл. IV Региональных Менделеевских чтений. г. Удомля, 17–18 апреля 2008 г. Тверь: ТвГУ, 2008. 60 с.
43. Тез. докл. V Региональных Менделеевских чтений. г. Удомля: 28–30 апреля 2009 г. Тверь: ТвГУ, 2009. 68 с.
44. *Папулов Ю.Г.* // Тез. докл. V Региональных Менделеевских чтений. Тверь, 2009. С. 5–18.
45. *Бабаев Е.В., Судницын И.И.* // Там же. С. 19–20.
46. *Матисон А.В.* // Там же. С. 21–22.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1814–1816

К 175-ЛЕТИЮ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

О ЖИЗНИ И ТВОРЧЕСТВЕ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

© 2009 г. И. Д. Дмитриев

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: mendmus@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.01.2009 г.

Дмитрий Иванович Менделеев, родившийся 27 января 1834 г., стал последним, семнадцатым ребенком в семье директора Тобольской классической гимназии Ивана Павловича Менделеева (1783–1847).

В год рождения Дмитрия Ивановича его отец стал слепнуть и потому вынужден был оставить службу, потом дали себя знать другие недуги и в октябре 1847 г. он скончался. Все заботы о семье и хозяйстве легли на плечи матери Менделеева Марии Дмитриевны, урожденной Корнильевой (1793–1850). Она была родом из известной сибирской купеческой семьи, первые сведения о которой восходят к XVII в.

Детство Менделеева совпало с пребыванием в Сибири ссыльных декабристов. Некоторые из них жили в Тобольске или в его окрестностях. Другом семьи был также известный поэт П.П. Ершов, ученик Ивана Павловича, впоследствии преподаватель русской словесности в Тобольской гимназии, а с 1844 г. ее инспектор.

В июне 1849 г. Дмитрий Иванович закончил гимназию, бросил по гимназическому обычаю в огонь учебник латыни на виду у всего Тобольска и ... пошел домой думать, что делать дальше. Собственно, думать-то пришлось Марии Дмитриевне, которая, оставшись к тому времени с двумя детьми, Дмитрием и Елизаветой (остальные разъехались кто куда), отправилась с ними в Москву, надеясь определить своего младшенького ("последыша") в университет. Однако по правилам того времени Менделеев мог поступать только в Казанский университет, так как тобольская гимназия относилась к Казанскому учебному округу. И все же Мария Дмитриевна надеялась... нет, не на обширные познания сына, а на связи и знакомства своего брата.

Хлопоты Василия Дмитриевича результатов, однако не дали, а от предложения устроить сына в канцелярию губернатора Мария Дмитриевна категорически отказалась – не для того она его на последние деньги привезла в первопрестольную, – поэтому весной 1850 г. Менделеевы выехали в Петербург.

Как и следовало ожидать, в Петербургский университет Дмитрию Ивановичу поступить не удалось по тем же причинам, что и в Московский. Тогда он направил стопы в Медико-хирургическую академию, но не выдержал пребывания в анатомическом театре, при вскрытии ему стало дурно. Вообще, поскольку определенного призвания юный Менделеев в себе еще не чувствовал, то вузы перебирались в соответствии с материнскими амбициями, в порядке убывания их, говоря современным языком, рейтинга. В конце концов все случилось по поговорке – "нет дороги, иди в педагоги". Марии Дмитриевне стоило, однако, большого труда добиться, чтобы ее сына приняли в Главный педагогический институт (ГПИ), имевший с Петербургским университетом не только общую крышу (оба вуза располагались в здании петровских Двенадцати коллегий), но и – что особенно важно – общую профессуру, в которую входили такие известные ученые как физик Э.Х. Ленц, биолог Ф.Ф. Брандт, математик М.В. Остроградский, химик А.А. Воскресенский. Трудности с поступлением были прежде всего связаны с тем, что в ГПИ принимали раз в два года и 1850 г. был неприемным. Но помогли старые отцовские связи и знакомства (что делать, в России без блата никуда) и, набравший на вступительных испытаниях всего 3.22 балла, Дмитрий Менделеев 9 августа 1850 г. стал-таки студентом.

Первые годы учеба шла тяжело. В сентябре 1850 г. умерла Мария Дмитриевна, весной 1852 г. – сестра Елизавета. Дмитрий Иванович остался один в чужом и во всех смыслах холодном Петербурге. Да и сам он много болел, началось кровохарканье, институтский доктор считал, что это конец. Но, по счастью, оказалось, что чахотка его миновала и по мере выздоровления он все больше времени отдавал учебе. Вообще Менделееву на заре его жизни повезло – судьба его не баловала, но и не ломала. Он знал, что надеяться может только на самого себя.

Студенческие рефераты, доклады и первые самостоятельные исследования Менделеева поразительно разнообразны по тематике: "Описание Тобольска в историческом отношении", "О школьном образовании в Китае", "Об ископаемых растениях", "О телесном воспитании детей от рождения до семилетнего возраста", "Опыт ис-

следования о грызунах Петербургской губернии" (хотите узнать, чем охота на зайца-русака отличается от охоты на зайца-беляка – почитайте этот опус), "Химический анализ ортита (силикатный минерал. – *И. Д.*) из Финляндии" и т. д.

Уже в этих юношеских работах Менделеева проявилась важнейшая особенность всего его творчества – политематичность (иногда биографы говорят об энциклопедизме их героя). Действительно, труды Дмитрия Ивановича охватывают широчайший тематический спектр: от воздухоплавания и расчета оптимальной формы корпуса ледокола до "Толкового тарифа" и теории колебания весов, не говоря уже о его многочисленных химических, физико-химических и химико-технологических работах.

И вторая черта научного стиля Менделеева – его нацеленность на самые трудные, глобальные проблемы науки. Уже в своих первых крупных физико-химических исследованиях – кандидатской ("*Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу*", 1855 г.) и магистерской ("*Удельные объемы*", 1856 г.) диссертациях – Дмитрий Иванович ставит проблемы, которые так, как они были им сформулированы, вообще неразрешимы, ни тогда, ни сейчас. Но для него, как натурфилософа, важно было даже не дойти до цели, но как можно больше увидеть по дороге к ней.

С осени 1861 г. он много времени посвящает интенсивной педагогической деятельности, отчасти вынужденной: преподает в СПб Университете, в Институте корпуса инженеров путей сообщения, в Николаевской Инженерной академии и училище, во 2-м Кадетском корпусе. В январе 1864 г. Менделеев был утвержден в должности профессора химии Технологического института, где проработал до мая 1872 г.

"Бегаешь, как угорелый, право, – сетовал Дмитрий Иванович, – и не загубить бы себя только. Но оно и хорошо – ведь учишься излагать, видишь где не хватает".

Судя по дневниковым записям начала 1860-х гг., Менделеев подумывал о том, чтобы как-то приобщиться к заводскому делу. Скорее всего, речь шла о должности управляющего у какого-либо предпринимателя (такие предложения ему делались). Но затем он от этой идеи отказался.

В 1865 г. Менделеев успешно защищает докторскую диссертацию "*О соединении спирта с водой*". Это обстоятельство способствовало появлению легенды, будто Дмитрий Иванович стал создателем русской 40-градусной водки. Увы, ни в рабочих записях ученого, ни в тексте его диссертации нет даже намека на то, что его интересовали растворы спирта в воде хотя бы близкие к "идеальной" концентрации 33.4% по массе (т.е. 40% по объему). Скорее напрашивается прямо противоположный вывод: ученого интересовали в первую очередь совсем другие области концентраций, выше 40% по массе, именно они были в центре его внимания, в них он проводил большую часть своих прецизионных по тому времени измерений и расчетов.

Вскоре после защиты докторской диссертации Менделеев становится профессором химии СПб университета. В этот период он много сил и времени отдает купленному в 1865 г. имению Боблово (в 18 км от г. Клин Московской губернии), где проводит исследования по агрохимии и сельскому хозяйству. Он полностью перестраивает имение – возводит скотный двор, конюшни, закупает сельскохозяйственные машины. Кроме того, он активно участвует в работе Вольного экономического общества (ВЭО). Интерес Менделеева к проблемам сельского хозяйства оказался настолько глубоким, что не ослабевал даже в период открытия Периодического закона и разработки учения о периодичности.

Пожалуй, любой другой ученый на месте Менделеева всю свою оставшуюся жизнь посвятил бы исключительно разработке учения о периодичности, благо поле для подобных изысканий было необъятным. Однако Менделеев в декабре 1871 г. резко меняет тематику своих работ. Он обращается к исследованиям в области физики газов, находящихся при низких давлениях, поскольку здесь видел путь к разрешению таких "капитальных вопросов науки" как определение границ земной атмосферы, пределы применимости понятия об идеальном газе и (по-видимому, главный для него вопрос) существование и физико-химические свойства мирового эфира. В свою очередь проблему эфира Менделеев, следуя традиции своего времени, связывал как с природой гравитации (а следовательно, и веса, в том числе, разумеется, и атомного веса), так и с пониманием природы сил химического сродства.

В субъективном плане работы по физике газов сыграли очень важную роль в творчестве Менделеева, ибо они были так или иначе связаны с его трудами по физике жидкостей, с исследованиями в области метеорологии, метрологии, сопротивления среды, воздухоплавания и т.д. Но объективно его многолетние и трудоемкие исследования по упругости газов не привели к ожидаемым существенным результатам и не могли сравниться с такими научными достижениями ученого как Периодический закон и учение о растворах.

В начале 1880-х гг. интересы Менделеева заметно изменяются. Экономические и технологические проблемы занимают в его трудах все большее место, при этом доминирующими становятся исследования по технологии и экономике нефтяной промышленности, а с 1882 г. – по российской экономике в целом. Такая переориентация многих удивляла.

Ведущими идеями Менделеева-экономиста были идеи ускоренной индустриализации Империи и преобладание реального образования над классическим. По мысли Дмитрия Ивановича, необходимо увеличить "число и качество потребностей" российского населения, а увеличение числа и качества потребностей может происходить только через развитие несельскохозяйственных видов промышленности, "другого выхода быть не может, если мы не станем превращаться из страны христианской цивилизации в страну среднеазиатского застоя".

Весьма актуально звучит также мысль Менделеева о том, что чрезмерное увлечение "биржевыми или банковскими играми", не связанными, говоря современным языком, с реальным сектором экономики и способствующими лишь усилению имущественного и социального расслоения общества, только вредит реформированию экономики страны – "одна комбинация босяков и капиталов не может... вызвать сама по себе народного блага", нужна "громадная сумма посредствующих необходимостей".

Уйдя в 1890 г. из университета, Менделеев вновь оказался перед выбором – на что направить свои силы? С осени 1890 г. он практически целиком посвящает себя работам в области экономики и техники, а в ноябре 1892 г. принимает предложение Витте занять должность "ученого хранителя" Депо образцовых мер и весов (с апреля 1893 г. – Главная палата мер и весов (ГПМВ)).

Размах общественной, научно-организационной и чисто исследовательской деятельности Менделеева в последние 20 лет его жизни только увеличивался. Он совершает поездки на Донбасс (1888), где по заданию правительства изучает причины кризиса каменноугольной промышленности, участвует в работе по пересмотру таможенного тарифа (1889–1891), ведет исследования по созданию бездымного пороха (1890–1893), переиздает в существенно переработанном виде "Основы химии" (5 изд. – 1889; 6 изд. – 1895; 7 изд. – 1903 и 8 изд. – 1906), проектирует ледокол для проведения научных исследований в высоких широтах (1901), участвует в Уральской экспедиции 1899 г., работает над двумя итоговыми монографиями – "Заветные мысли" (1903–1905) и "К познанию России" (1906).

11 января 1907 г. ученый показывал ГПМВ новому Министру торговли и промышленности Д.А. Философову. Во время осмотра Менделеев простудился. Болезнь развивалась быстро и 20 января (2 февраля по н.ст.) 1907 г. Дмитрия Ивановича не стало.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1817–1823

К 175-ЛЕТИЮ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

УДК 541.139

НАНОХИМИЯ И МАГНЕТИЗМ

© 2009 г. А. Л. Бучаченко

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области

E-mail: abuchach@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 10.02.2009 г.

Показано, что анализ магнетизма нанохимических систем открывает новые пути к созданию ферромагнетиков из диамагнитных веществ, а также новые принципы конструирования молекулярных ферромагнетиков, гибридных магнитных материалов и одномолекулярных магнитов на базе высокоспиновых молекул и комплексов. Рассмотрено их использование в спиновом компьютинге.

Более века назад химия начала осваивать особые частицы с одиночным (неспаренным) электроном, угловой момент (спин) которого не скомпенсирован спинами других электронов. Сначала они казались экзотическими, но позже обнаружилось, что многие частицы (некоторые молекулы, атомы, радикалы – осколки молекул, ионы) являются носителями электронного спина и электронного магнетизма. Механизмы огромного количества химических реакций (включая процессы технической химии – нефтепереработка, горение, полимеризация, катализ) осуществляются с обязательным участием спин-несущих частиц, преимущественно радикалов.

Большинство их – короткоживущие частицы с временами жизни от секунд до наносекунд. Однако вскоре химики научились делать стабильные, с неограниченным временем жизни, почти "вечные" радикалы. Это был первый прорыв к органическим парамагнетикам. Но прорывом к органическим ферромагнетикам стал синтез стабильных полирадикалов и парамагнитных металлокомплексов, в которых каждая химически индивидуальная частица могла содержать от нескольких до нескольких десятков неспаренных электронов (а значит, и магнитных моментов – элементарных магнитиков); такие химические частицы называют высокоспиновыми. И уже созданы высокоспиновые комплексы, в которых число неспаренных электронов-магнитов превосходит сотню.

Радикалы и парамагнитные комплексы всегда были внутренним делом химии; только появление высокоспиновых молекул вывело их за рамки химии в новые крупные и высокотехнологичные области.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФЕРРОМАГНЕТИКИ

Ферромагнетики принадлежат к числу тех материалов, которые составляют фундамент современной цивилизации. Есть два типа ферромагнетиков – металлические (железо, кобальт, сплавы типа Co_5Sm и др.) и ионные (типа Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$ и др.). И в тех, и в других носителями магнетизма являются атомы (или ионы) металлов с незаполненными внутренними *d*- или *f*-электронными оболочками. Неполное заполнение означает, что часть *d*- или *f*-электронов имеет нескомпенсированный спин; именно эти электроны ответственны за магнетизм.

Однако на рубеже нынешнего века на химической сцене появился новый, третий тип – молекулярные ферромагнетики. "Строительным" материалом для них являются органические высокоспиновые молекулы (стабильные радикалы и полирадикалы, высокоспиновые молекулы типа карбенов и т.д.) или высокоспиновые комплексы, в которых ионы металлов, носители магнетизма, заключены в лигандную оболочку из органических молекул. Химики научились производить такой высокоспиновый материал почти неограниченного разнообразия.

Однако главная проблема на пути к молекулярным ферромагнетикам – найти ответ на вопрос, как из высокоспинового молекулярного материала сделать ферромагнитное вещество. Интрига состоит в том, что в спиновых молекулах и комплексах электроны, носители спина, находятся на внешних атомных *s*- и *p*-орбиталях, т.е. занимают поверхность электронной оболочки. Для них межэлектронное обменное взаимодействие отрицательно и выстраивает электронные спины антипараллельно, т.е. создает из высокоспинового материала антиферромагнитное (низкоспиновое) вещество. Чтобы преодолеть это препятсвие, необходимо решить парадоксальную задачу – создать ферромагнитное вещество через антиферромагнитное взаимодействие. Есть две модели решения этой задачи. Первая основана на соотношении знаков плотности электронного спина. Спин, как правило, не сидит на одной

атомной орбитали, а распределяется по всей молекуле и "посещает" с большей или меньшей вероятностью все атомные орбитали молекулы либо по механизму спиновой делокализации (тогда он приносит положительную спиновую плотность), либо по механизму спиновой поляризации (тогда он доставляет на атомы отрицательную спиновую плотность, которая ориентирована против полного спина молекулы).

Пусть в двух спиновых молекулах A и B с атомами i и j соответственно спиновая плотность на этих атомах равна ρ_i и ρ_j. Полная энергия обменного взаимодействия между A и B (именно эта энергия выстраивает спины) равна

$$H = -JS_A S_B, \qquad (1)$$

где S_A и S_B – спины A и B, J – полный обменный потенциал (здесь энергия представлена в операторной форме). Энергию в уравнении (1) можно выразить как сумму парных взаимодействий между атомами i и j через спин этих атомов S_i^A и S_j^B:

$$H = -\sum_{ij} J_{ij} S_i^A S_j^B. \qquad (2)$$

Далее учтем, что спин на атоме можно выразить через спиновую плотность: $S_i^A = S^A\rho_i$, $S_j^B = S^B\rho_j$; тогда из (2) получаем

$$H = -S^A S^B \sum_{ij} J_{ij}\rho_i\rho_j \qquad (3)$$

и, сравнивая с (1), получаем, что

$$J = \sum_{ij} J_{ij}\rho_i\rho_j. \qquad (4)$$

Итак, полный обменный потенциал J выражается как сумма парных обменных потенциалов между атомами i и j со спиновыми плотностями ρ_i и ρ_j.

Уравнение (4) – ключевое: даже при антиферромагнитном обменном взаимодействии ($J_{ij} < 0$) можно получить ферромагнитное выстраивание спинов ($J > 0$), если организовать спиновые молекулы в кристалле таким образом, чтобы атомы молекулы A с положительной спиновой плотностью были в контакте с атомами B с отрицательной спиновой плотностью ($\rho_i\rho_j < 0$). В таком кристалле появляются две спиновых подрешетки, составленные положительными и отрицательными спиновыми плотностями. Но так как положительные спиновые плотности на один-два порядка превосходят отрицательные, то намагниченность первой подрешетки намного превосходит компенсирующую намагниченность второй, обеспечивая в конечном счете макроскопический ферромагнетизм [1, 2].

Другая модель молекулярного ферромагнетизма предлагает использовать в качестве строительного материала молекулярные комплексы ионов металлов с разными спинами и магнитными моментами. Так, путем сокристаллизации или за счет химических реакций комплексов низко- и высокоспиновых ионов (например, Cu и Fe, Cu и Mn, Cu и Cr, Cu и Ni, Cu и Gd и т.д.) можно получить кристаллы, в которых положения высоко- и низкоспиновых комплексов строго альтернируют; при отрицательном межмолекулярном обменном взаимодействии в кристалле появляются две магнитные подрешетки: высокоспиновая (от комплексов с ионами Fe, Cr, Mn, Ni, Gd и др.) и низкоспиновая (от комплексов меди). Так как намагниченность первой подрешетки сильно преобладают над намагниченностью второй, то в сумме молекулярный кристалл оказывается ферромагнитным. Эта модель прекрасно работает и получила в литературе признание как модель Бучаченко–Ямагучи [3]. На ее основе получено уже огромное количество молекулярных ферромагнетиков [4, 5].

Химическое разнообразие высокоспиновых молекул и составляющих их ионных, лигандных и радикальных фрагментов соответствует разнообразию их структур: кластеры, одномерные цепи и ленты, плоскостные и трехмерные структуры. Выбор их почти безграничен; есть также примеры чисто органических (без ионов металлов) ферромагнетиков [6]. Однако как магнитные материалы они не могут конкурировать с классическими ферромагнетиками: два существенных недостатка выводят их из конкуренции. Первый из них генетически запрограммирован: в них, как правило, низкая плотность электронных спинов-магнитиков, много химического бесспинового балласта. Низкая плотность означает удаленность спинов-соседей и слабое межспиновое обменное взаимодействие (это та часть кулоновского потенциала, которая зависит от спина и которая ориентирует, выстраивает индивидуальные спины, объединяя их малые магнитные моменты в суммарный, макроскопический магнитный момент). Именно это обменное взаимодействие обеспечивает магнетизм. При этом положительное обменное взаимодействие выстраивает спины параллельно и соответствует ферромагнетизму, отрицательное взаимодействие ориентирует соседние спины антипараллельно и соответствует антиферромагнетизму; конечно, ферромагнетики во всех смыслах гораздо привлекательнее антиферромагнетиков.

Прямой путь к сильным (высокотемпературным) молекулярным магнетикам – избавиться от бесспинового балласта, увеличивая плотность спинов за счет использования "малых" радикалов и лигандов (например, сульфидных, дисульфидных, сульфоксидных, фосфидных, фосфатных, цианидных, нитроксидных фрагментов). Однако на этом пути есть ловушка: избавляясь от бесспи-

нового балласта и усиливая обменное взаимодействие, можно потерять сам ферромагнетизм. Интрига состоит в том, что в высокоспиновых молекулах и комплексах обменное взимодействие осуществляется через неспаренные электроны, населяющие внешние электронные оболочки, а оно почти всегда отрицательно и создает антиферромагнитное выстраивание спинов.

Принципы конструирования ферромагнетиков через антиферромагнитные взаимодействия известны [1, 2], однако осуществить их в веществе – задача не простая (как говорил Менделеев, "прибор должен работать не в принципе, а в металле"). Именно по этому пути движется сейчас химия молекулярных магнетиков – от принципов к "металлу".

ГИБРИДНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ

Особо привлекателен поиск молекулярных магнетиков, сочетающих магнетизм с другими свойствами; их называют гибридными. Так, в работах [4, 7] в качестве лигандов в высокоспиновых комплексах используют стабильные органические радикалы или ион-радикалы, носители спина. В таких магнетиках имеются две спиновые подсистемы. Их взаимодействие приводит к необычным свойствам: магнетизм зависит от "чужих" молекул, встроенных в кристалл; иногда наблюдаются резкие температурные скачки в намагниченности; магнитные фазовые переходы сопровождаются бегущей по кристаллу волной структурной перестройки ("дышащие" кристаллы); наблюдаются необычные петли гистерезиса, и т.д.

Совместная кристаллизация (или синтез) высокоспиновых комплексов с оптически активными молекулами (хромофорами) или с молекулами – донорами электронов, открывает новые классы химических веществ – магнито-оптических и магнито-электрических. В первых воздействием света можно управлять магнетизмом (фотопереключаемые магниты); во вторых два фундаментальных свойства – электропроводность и магнетизм – оказываются взаимозависимы и управляемы [8]. В этом направлении успешно используются те химические соединения, на базе которых ранее были получены органические сверхпроводники.

НАНОМАГНИТЫ

Классические наномагниты – это частицы с размером порядка сотен нанометров; они получаются обычно диспергированием или осаждением ферромагнитных материалов и потому неоднородны – имеют распределение по размерам и по магнитным моментам наночастиц. Фактически наноферроматериалы, составленные из таких наномагнитов, наследуют ферромагнетизм своих предшественников.

Но есть и другой путь – создавать наноферромагниты из диамагнитных материалов. Идея состоит в следующем. В малых кластерах, где доли поверхностных и объемных атомов или ионов соизмеримы, их обменные потенциалы в объеме и на поверхности не скомпенсированы; в результате магнитные моменты внутренних атомов не компенсируются поверхностными магнитными моментами. Тогда малые кластеры приобретают магнетизм. Так, кластеры диамагнитного MnF_2 размером 30–50 нм становятся магнитными; кластеры хрома (40–70 нм) также магнитны, хотя массивный хром немагнитен. Наночастицы $MnFe_2O_4$ (10 нм), CoRu (2 нм) также магнитны, хотя их макроскопические источники немагнитны [9]. Сплавы CoRh, PtPd, $Mn_{55}Pt_{45}$ немагнитны, однако их кластеры высокомагнитны. Сильный магнетизм появляется в нанопроволоке GaAs, допированной Mn (1–5%), а также в нанокластерах Eu_6C_{60}, Eu_3C_{70}, Eu_9C_{70} [10]. Заметим,что превращение парамагнетиков или антиферромагнетиков в ферромагнетики через нанохимию – перспективный путь к разнообразным ферромагнитным материалам.

Наномагниты могут быть однодоменными (при малых размерах) или многодоменными (при значительных размерах). Масштабная граница между ними определяется соотношением обменной энергии, которая выстраивает спины, и дипольной энергии, которая разбивает спины на группы (домены), снижая полную магнитную энергию. Первая сильно (экспоненциально) зависит от межспинового расстояния r, вторая зависит от него как r^{-3}. В металлическом Fe, где плотность спинов высока (~ 0.2 спинов/Å^3), домены малы (75 Å); в Fe_3O_4 плотность спинов 0.05 и размер домена 300 Å. В чисто органических ферромагнетиках плотность спинов очень низкая ($\sim 10^{-3}$), поэтому обе энергии – и обменная, и дипольная – малы, протяженность доменов более 100 нм, и доменная структура обнаруживается лишь при очень низких температурах (1–5 K). Молекулярные магнетики занимают промежуточное положение – в них размеры доменов порядка нескольких десятков нанометров.

ОДНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИТЫ

В настоящее время химия способна детектировать, пространственно фиксировать и распознавать одиночную молекулу, измерять почти все ее свойства. На этом создается элементная база и разрабатываются технологии манипулирования одиночными молекулами для нанооптики, наномеханики и наноэлектроники. Это – пролог к новой технологической цивилизации, к молекулярной электронике. На таком уровне особую значи-

Таблица 1. Характеристики одномолекулярных магнитов на основе Mn

Молекула	N	S	J, см$^{-1}$	D, см$^{-1}$	U, см$^{-1}$
$Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4$	44	10		−0.5	50
$Mn_{12}O_{12}(O_2CPh)_{16}(H_2O)_4$	44	9	−150, −60, −30	−0.6	50
$Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_8(O_2PPh_2)_8(H_2O)_4$	44	10		−0.2	42
$Mn_{12}O_{12}(O_2CEt)_{16}(PPh_4)(H_2O)_4$	44	10			55
$Mn_4O_2(O_2CMe)_7(bpy)_2ClO_4$	16	3	−23.5, −7.8		
$Mn_4O_3F(OAc)_3(dmb)_3$	14	1			~5
$Mn_9Mo_6(CN)_6$	51	51/2	>0		
$Mn_9W_6(CN)_6$	51	39/2	<0		
$Mn_3O_4(bpea)_3(ClO_4)$	9	3/2	−76, −11		
$Mn_6(hfacac)_{12}(nitroxide)_6$	36	12			

Таблица 2. Характеристики одномолекулярных магнитов на основе Fe

	N	S	J, см$^{-1}$	D, см$^{-1}$	U, см$^{-1}$
$Fe_4O_2(OH)_4I_4(acn)_4(H_2O)_3$	20	0	−106, −15		
$Fe_6O_2(OH)_2(O_2CMe)_{10}(iaz)_2$	30	5		+0.22	
$Fe_4O_2(O_2CMe)_7(bpy)_2ClO_4$	20	0	−8.9, −45.5		
$Fe_{10}(OMe)_{20}(O_2CCH_2Cl)_{10}$	50	0	−100, −10		
$Fe_{11}O_6(OH)_6(O_2CPh)_{15}$	55	1/2	−100, −10		
$Fe_8O_2(OH)_{12}Br_8(tacn)_6(H_2O)_9$	45	10			
$Fe_4O_2(O_2CPh)_4Cl_2(iazl)_2$	20	0	−63.4, 11.2		
$Fe_2F_9(Et_4N)_3$	10	5	1.54	−0.15	1.6

мость приобретают одиночные высокоспиновые молекулы как наномагниты. Они синтезируются классическими методами химии, выделяются и очищаются как индивидуальные химические вещества. Как продукты химического "клонирования" они абсолютно тождественны и по размеру, и по структуре. Каждая такая молекула является точечным, нульмерным наномагнитом и обнаруживает все свойства настоящего магнита: спонтанную намагниченность, анизотропию и гистерезис намагниченности, внутреннюю субнанодоменную организацию, динамический гистерезис (мнимая часть намагниченности, обнаруживаемая по частотной зависимости намагниченности в переменных полях).

Как правило, эти молекулы являются высокоспиновыми: они содержат десятки (иногда более сотни) неспаренных электронов, носителей спина, которые обычно "сидят" на атомах переходных или лантанидных металлов, сосредоточенных в центре молекулы и составляющих ее магнитное ядро. Оно окружено диамагнитной оболочкой – "одеждой" из органических лигандов, которые исключают межмолекулярное обменное взаимодействие электронов и делают ядро магнитно-изолированным [11].

Источник магнетизма в этих молекулах – обменное взаимодействие электронов и дипольное взаимодействие электронных спинов внутри молекулы. Константа обменного взаимодействия J между разными неспаренными электронами внутри молекулы имеет, как правило, разную величину и знак: при положительном знаке оно выстраивает некоторые электронные спины параллельно (ферромагнитным образом), для других электронов $J < 0$, и это взаимодействие выстраивает их спины антипараллельно (антиферромагнетизм). По этой причине в таких молекулах, как правило, полный спин меньше максимального, а магнитный момент гораздо меньше,чем тот, который следует ожидать из максимального спина. Так, в одномолекулярном магните с магнитным ядром $Mn_{30}O_{24}$ полное число неспаренных электронов составляет 143, однако спин молекулы равен лишь 5. Эта же закономерность очевидна из табл. 1, где даны примеры молекул-магнитов; всюду при числе неспаренных электронов N ожидаемый спин $N/2$ значительно больше наблюдаемого спина S. Исключение составляет лишь $Mn_9Mo_6(CN)_6$, где $S = N/2$. Другие примеры одномолекулярных магнитов показаны в табл. 2 и 3.

Таблица 3. Характеристики одномолекулярных магнитов на основе V, Cr и Cu

Молекула	N	S	J, $см^{-1}$	D, $см^{-1}$	U, $см^{-1}$
$V_4O_2(O_2CEt)_7(bpy)_2ClO_4$	8	3	−31.2, +27.5	−1.5	13.5
$V_4O_2(O_2CEt)_7(pic)_2ClO_4$	8	3		+0.22	
$Cr_4O_2(O_2CMe)_7(bpy)_2PF_6$	12	1	−25.5, −15.7		
$Cr_4O_2(O_2CMe)_7(bpy)_2ClO_4$	12	1	−19.4, −11.2		
$Cr_8F_8(O_2CtBu)_{16}$	24	0	−11.7	−0.3	
$[CuTb(amid)(hfac)_2]_2$					14.7
$[CuDy(amid)(hfac)_2]_2$	6	3			~15

В отличие от макроскопических ферромагнетиков в молекулах-магнитах нанодомены меняют направление намагниченности по механизму туннелирования, поэтому в этих молекулах появляется квантовая петля гистерезиса; характерный ее признак – дискретные "ступеньки" намагниченности (рис. 1). Молекулы-магниты привлекают огромное внимание как элементы высокоплотной магнитной памяти, как элементы квантового компьютинга и спинтроники. Уже синтезировано несколько десятков молекул-магнитов; почти все они обладают чисто спиновым магнетизмом. Когда константа магнитно-дипольного взаимодействия D между спинами внутри молекулы отрицательна ($D < 0$), все спины распадаются на два ансамбля со спиновыми проекциями $M_s = \pm S$ (рис. 2) и барьером между ними DS^2. Намагниченность каждого ансамбля фиксируется лишь при очень низкой температуре, называемой температурой блокирования T_b; обычно T_b лежит в области 3–5 K. Выше T_b происходят релаксация намагниченности и ее усреднение по обоим ансамблям. В табл. 1–3 приведены значения J, D, а также величина барьера U, разделяющего переходы между двумя ансамблями спинов с $M_s = \pm S$.

Главная задача в химии одномолекулярных магнитов – поднять T_b до уровня 50–100 K. Идея состоит в том, что при введении в состав спиновой молекулы орбитально-вырожденных магнитных центров формируются сильно анизотропные обменные взаимодействия, которые служат эффективным источником высокой магнитной анизотропии молекулы. Это позволяет радикально (на порядки величин) увеличить температуру блокирования намагниченности T_b. Для таких целей наиболее перспективны орбитально-вырожденные 4*d*- и 5*d*-комплексы, в которых высокая обменная анизотропия сочетается с сильным обменным взимодействием. Примерами являются гептацианидные d^3-комплексы $[Mo^{III}(CN)_7]^{4-}$, $[Re^{IV}(CN)_7]^{3-}$ (пентагональная бипирамида) и низкоспиновые d^5-комлексы $[Ru^{III}(CN)_6]^{3-}$, $[Os^{III}(CN)_6]^{3-}$ (октаэдр) [12].

В спиновых кластерах, образованных указанными комплексами с высокоспиновыми 3*d*-ионами (Cr^{3+}, Mn^{2+}) температура блокирования намагниченности T_b повышается до 30–50 K. Блокирование намагниченности при высоких температурах достигается за счет формирования особого энергетического спектра молекулы, в котором двукратно вырожденный основной спиновый уровень отделен большой щелью (сотни $см^{-1}$) от возбужденных спиновых уровней. В частности, обменное взаимодействие между орбитально-вырожденным молекулярным магнитным центром $[Os^{III}(CN)_6]^{3-}$ и высокоспиновыми 3*d*-ионами $M = Cr^{3+}$, Mn^{2+}, Ni^{2+} через цианидные мостиковые лиганды является сильно анизотропным и описывается почти изинговским спиновым гамильтонианом $J_z S^z_{Os} S^z_M + J_{xy}(S^x_{Os} S^x_M + S^y_{Os} S^y_M)$, где $|J_z| \gg |J_{xy}|$. Обменное взаимодействие антиферромагнитно для $M = Cr^{3+}$, Mn^{2+} и ферромагнитно для $M = Ni^{2+}$. Сочетание сильной обменной анизотропии с высокими абсолютными значениями обменных параметров (до 100 $см^{-1}$) позволяет рассматривать орбитально-вырожденный гексацианидный комплекс $[Os^{III}(CN)_6]^{3-}$ в качестве весьма перспективного молекулярного строительного блока для создания молекулярных спиновых кластеров с высокими рабочими температурами [13]. В таких системах (например, с ионами лантанидов, актинидов, железа, кобальта, молибдена с цианидными лигандами) барьер, разделяющий ансамбли спинов, составляет несколько сотен $см^{-1}$, а температуры блокирования составляют 50–100 K [14]. Именно по такому пути сейчас движется химия одномолекулярных магнитов. При этом следует иметь в виду, что нет необходимости стремиться к большому числу неспаренных электронов в одной молекуле, так как в конечном счете почти всегда $S < N/2$.

СПИНОВЫЙ КВАНТОВЫЙ КОМПЬЮТИНГ

И молекулярные магнетики, и одномолекулярные магниты привлекательны как элементная

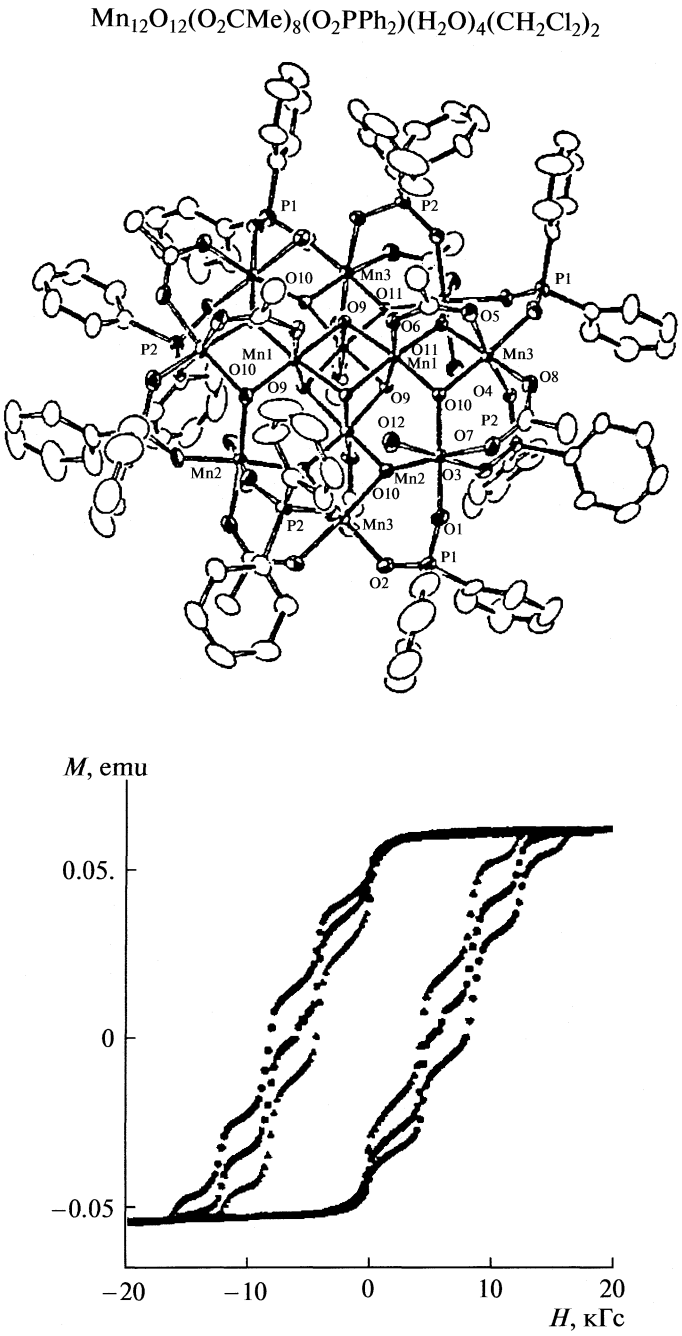


Рис. 1. Структура молекулы-магнита и зависимость ее намагниченности M от магнитного поля H (петли гистерезиса).

база компьютерных технологий. Электронный спин составляет квантовый бит (спин вверх или вниз), и потому запутанные состояния комбинации спинов в молекулярных магнетиках – богатый полигон для разработки технологий управления спинами: создание поляризации, контроль и управление когерентностью, считывание системой микроволновых импульсов, детектирование спинового эха и т.д. Это направление активно разрабатывается на примере дувухспиновых систем (нитроксильные бирадикалы, нитрозильно-сульфидные комплексы железа [15, 16]), с использованием и теории, и экспериментальной техники электрон-электронного двойного парамагнитного резонанса.

Существенное преимущество электронно-спиновых систем как носителей кубитов (элементов компьютерной памяти) в том, что температуры квантово-механической запутанности спиновых состояний в них высоки (вблизи 100 K), тогда как в системах ядерных спинов запутанность

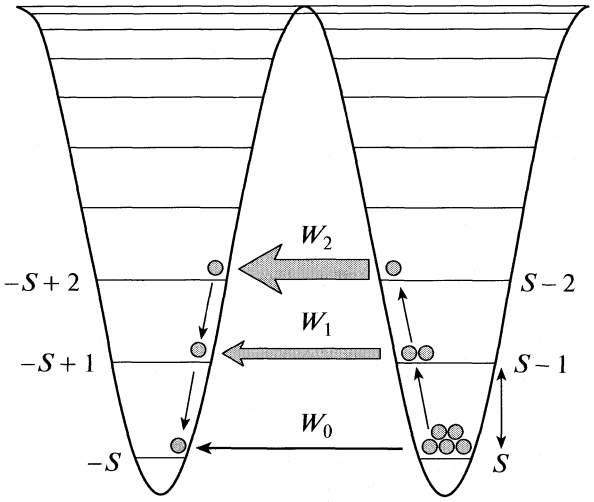


Рис. 2. Энергетические ямы для двух спиновых подсистем с $M_s = -S$ и $M_s = S$, разделенных барьером DS^2; W_0, W_1, W_2 – вероятности переходов из левой ямы в правую, E_{01} – энергия возбуждения из основного спинового состояния в первое возбужденное.

ядерно-спиновых состояний появляется лишь при температурах ~ 10^{-6}–10^{-7} K. Заметим, что считывание состояния электронно-спиновой системы возможно и в туннельной сканирующей спектроскопии. Теория электронного парамагнитного резонанса одиночного спина в этом варианте уже разработана и готова к экспериментальному освоению [17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шестаков А.Ф., Бучаченко А.Л.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. С. 407.
2. *Бучаченко А.Л.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 529.
3. Molecular Magnetism / Ed. by K. Iton, M. Kinoshita. Tokyo: Kodansha, 2000.
4. *Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. С. 381.
5. *Kahn O.* Molecular Magnetism. N. Y.: VCH, 1993.
6. *Mito M., Kawae T., Hitaka M.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 338. P. 69.
7. *Ovcharenko V.I., Gorelik E.V., Fokin S.V. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 10512.
8. *Алдошин С.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 4. С. 704.
9. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.
10. *Бучаченко А.Л.* // Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики. Новосибирск: Наука, 2004. С. 5.
11. *Бучаченко А.Л.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 3.
12. *Миронов В.С.* // Докл. АН. 2006. Т. 408. С. 348.
13. *Миронов В.С.* // Там же. 2006. Т. 408. С. 130.
14. *Mironov V.S., Chibotaru L.F., Ceulemans A.* // Phys. Rev. 2003. V. B67. P. 014424.
15. *Sato K., Nakarawa Sh., Nishida Sh. et al.* // IV Intern. Conf. "High-Spin Molecules and Molecular Magnets". Ekaterinburg, 2008. P. 54.
16. *Алдошин С.М., Фельдман Э.Б., Юрищев М.А.* // ЖЭТФ. 2008. Т. 134. С. 940.
17. *Buchachenko A.L., Shub B.R., Kozushner M.A.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 340. P. 103.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1824–1828

К 175-ЛЕТИЮ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

УДК 541.2

"АБСОЛЮТНАЯ ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ" И "КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА"

© 2009 г. Ю. К. Товбин

ГНЦ РФ "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 13.01.2009 г.

Дана историческая справка о введении одного из основных понятий в теории конденсированных фаз – критической точки. Показано, что первоначальный термин, "абсолютная температура кипения", введенный Д.И. Менделеевым, сформулирован на основе более глубоких представлений о природе критических явлений, чем более поздние исследования Т. Эндрюса (T. Andrews), предложившего устоявшийся со временем термин – "критическая температура". Наиболее интересна оценка исследования Т. Эндрюса, данная Д.И. Менделеевым. Указан круг вопросов, связанных с понятием критическая температура и работами Д.И. Менделеева.

В 1859 г. Д.И. Менделеев был отправлен в Гельдерберг, где в 1859–1860 гг. занимался «...почти исключительно капиллярностью, полагая в ней найти ключ к решению многих физико-химических задач. Отчасти разочаровавшись, затем я бросил этот трудный предмет, в котором, однако, думал самостоятельно, что видно особенно потому, что нашел для "абсолютной температуры кипения"» [1]. Суть экспериментов Менделеева состояла в следующем. Если нагревать жидкость, помещенную в запаянную толстостенную стеклянную ампулу, то при приближении к некоторой особой температуре мениск жидкости начинает размываться, а по достижении этой температуры граница раздела между фазами исчезает. Если затем постепенно охлаждать содержимое ампулы, то при переходе через ту же особую температуру наблюдаются помутнение и опалесценция, обусловленные флуктуациями плотности вещества. Затем в ампуле быстро появляется туман, который оседает, образуя слой жидкости с четкой границей раздела с равновесным паром.

Превращение двухфазной системы в однофазную путем сглаживания отличий между фазами иллюстрирует рисунок. Если объем ампулы меньше критического, то по мере нагревания происходит конденсация, и мениск жидкости, не расплываясь, достигает верха ампулы. Если объем ампулы больше критического, то по мере нагревания происходит испарение, и мениск, не расплываясь, опускается до дна. Эта техника была уже известна. Ее использовали Каньяр-де ла Тур (Ch. Cagniard de la Tour, 1822), Фарадей [3], Франкенгейм (1835), и современники Менделеева (Брунер и Вольф (1857–1858), Дрион (1859), см. ссылки в [4]). В опытах Каньяр-де ла Тура запаянная стеклянная ампула содержала эфир; количество его было подобрано так, чтобы объем ампулы был критическим объемом. Фарадей, опираясь на некоторые наблюдения, предположил, что это различие между состояниями пара и жидкости кажущееся и проявляется только потому, что исследованы недостаточно широкие интервалы температур. Дальнейшие измерения полностью подтвердили эту догадку.

В [4, 5] Менделеевым была тщательно проанализирована температурная зависимость коэффициента поверхностного натяжения различных жидкостей. Коэффициент сцепления жидкости со стенками сосуда определяет высоту поднятия столба жидкости в капилляре заданного размера и позволяет охарактеризовать поверхностное натяжение на границе жидкость – пар. Менделеев сформулировал понятие об "абсолютной температуре кипения" как о важнейшей характеристике состояния вещества при нагреве в замкнутом

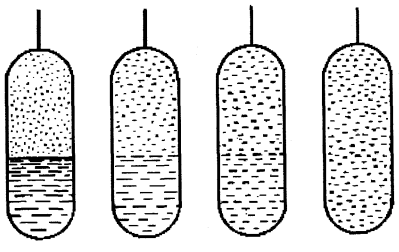


Схема изменения состояния двухфазной системы в однофазную при увеличении температуры слева направо [2], точки и черточки – области, занятые паром и жидкостью.

сосуде; при этой температуре не может образоваться жидкость. Он подчеркивал, что при данной температуре вещество ведет себя одинаково как в очень узком (волосяном) капилляре, так и в широкой трубке. Именно эту температуру Менделеев предлагал для определения силы сцепления между молекулами.

Д.И. Менделеев показал, что при определенной температуре поверхностное натяжение жидкости должно исчезнуть. Из существования особой точки при "абсолютной температуре кипения" следует, что можно превращать газ в жидкость без конденсации и жидкость в газ – без испарения (в частности, без кипения). Конденсация и испарение – поверхностные явления, происходящие на границе двух фаз. Они возможны поэтому только в двухфазной системе. Выше "абсолютной температуры кипения" не существует двухфазных состояний, и, следовательно, конденсация и испарение невозможны.

В отмеченной особой точке мольные объемы жидкой и газовой фаз становятся одинаковыми. Но при этом становятся одинаковыми также расстояния между молекулами, а, следовательно, и все свойства вещества. Таким образом, при определенной температуре реализуется такое состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкостью и равновесным с ней паром. Такое состояние вещества Менделеев связывал с существованием "абсолютной температуры кипения". В устоявшейся в настоящее время терминологии это состояние называется критическим, а температура – критической и точка состояния в переменных T, V, p – критической точкой.

Сам термин "критическая температура" (*the critical point*) появился после исследований Эндрюса [6, 7], снявшего подробную карту изотерм CO_2. Начало его работы относится к 1861 г., но основные результаты были опубликованы в 1869 г. [6]. В отличие от техники Каньяр-де ла Тура Эндрюс проводил свои измерения при постоянной температуре, стартуя от газа и меняя плотность системы с увеличением давления.

Напомним, что капиллярная постоянная a^2 равна $a^2 = rH$, где r – радиус капилляра и H – высота поднятия в нем жидкости. Уже ученым галилеевской школы было известно, что высоты жидкости в узких трубках обратно пропорциональны радиусам трубок. Стремясь уменьшить погрешности измерений, высоту H определяли с учетом прогиба мениска жидкости, равного $h/3$, где h – высота мениска, в предположении для малых радиусов капилляров о том, что верхняя поверхность мениска есть плоскость вращения полукруга или полуэллипса. Через данную величину a^2 Менделеев определял все явления прилипания данной жидкости при поднятии в трубке, так как связывал эффекты прилипания с силами межмолекулярного взаимодействия. Хорошо известно [3, 8], что величина a^2, с другой стороны, выражается как $a^2 = 2\sigma/(dg)$, где σ – поверхностное натяжение, d – плотность жидкости, g – ускорение свободного падения. Таким образом, капиллярная постоянная непосредственно связана с поверхностным натяжением, которое в свою очередь есть функция энергии межмолекулярного взаимодействия.

В современной терминологии это означает использование информации о критической температуре для определения энергии межмолекулярного взаимодействия. Положения Менделеева о важности знания данной точки были непосредственно использованы позже для определения энергии межмолекулярного взаимодействия и до настоящего времени через параметры критической точки характеризуют энергию взаимодействия между молекулами [9].

Существование критической точки оказалось чрезвычайно важным для практики: всякий газ может конденсироваться, но только при достаточно низкой температуре. Для того чтобы сконденсировать газ, его нужно охладить до температуры ниже критической и, кроме того, подвергнуть достаточно большому давлению. Таким способом были получены жидкий воздух (одновременно и независимо друг от друга Кайте в Париже и Пиктэ в Женеве, 1877) жидкий воздух, жидкий гелий (Каммерлинг-Оннес, 1908).

Лучше всего для сопоставления представлений о природе критической точки Менделеева и Эндрюса привести выдержки из работы Менделеева "Замечания по поводу работы Эндрюса над сжимаемостью углекислоты" [10]. «Эндрьюс произвел замечательные опыты над сжимаемостью углекислоты и нашел, что при 30.9°С еще можно ясно уловить переход из газообразного в жидкое состояние при давлении около 74 атм. Он нашел, что при более высоких температурах нельзя вызвать конденсации углекислоты никакими давлениями, между тем как при более низких температурах она вызывается определенным давлением. Температуру в 30.9°С Эндрьюс называет "критической точкой" углекислого газа. Сопоставляя свои наблюдения с опытами Cagnierd de la Tour, Эндрьюс приходит к заключению, что его опыты представляют не что иное, как видоизменение опытов последнего, и приходит к заключению, что критическая температура должна существо-

вать для всех тел, что при более высоких температурах пар не может сгущаться и остается газом, а при более низких он превратим давлением в жидкость, так как он является паром.

Из статьи Эндрьюса можно бы легко вывести заключение, что при некоторых температурах переход газа в жидкость менее отчетлив и резок, чем при обыкновенных условиях. Неверность такого заключения и отсутствие указания на различие газа от жидкости в статье Эндрьюса заставляет меня выступить с замечаниями по этому предмету, тем более, что подобные работы занимали меня лет десять тому назад.

В статье "Химического журнала" я даю подробный отчет и по моим работам по капиллярности жидкостей, и там сообщены мои данные по изменению коэффициентов капиллярности для некоторых жидкостей, которые не были определены предшествующими исследователями. Для того чтобы проконтролировать как правильность прежних данных, так и правильность найденной мною зависимости коэффициентов капиллярности от температуры, я проделал несколько опытов по прямому определению температур полного испарения некоторых жидкостей, причем, для того чтобы выяснить, зависит ли эта температура от объема, занятого паром, объем пространства над жидкостью мною менялся. Выяснилось, что явление зависит только от температуры, но не от давления.

В моем исследовании "О расширении жидкостей при нагревании их выше температуры кипения" ("Ann. d. Chem. u. Pharm.", B. 119, S. 11) я по поводу подобных наблюдений высказался так: за температуру абсолютного кипения мы должны считать точку: 1) при которой сцепление жидкости a^2 становится равным нулю; 2) при которой скрытое тепло испарения жидкости тоже становится равным нулю и 3) при которой жидкость нацело переходит в пар независимо от давления и объема. Температура абсолютного кипения эфира лежит около 190°, хлористого кремния около 230°, хлористого этила около 170°, для спирта она должна находиться около 250° и для воды около 580°.

Температура, которую Эндрьюс назвал "*the critical point*" и которую он характеризует только тем, что при ней не может образоваться жидкость (можно даже сказать, что Эндрьюс как будто и считает, что при ней только незаметно образование жидкости), отличается еще другими ясными признаками, как показано мною десять лет тому назад, когда я эту температуру назвал "температурой абсолютного кипения".

Мне кажется, что изучение температуры абсолютного кипения покажет очень характерные отношения ее с составом тел. ... Несомненно, что сравнение их объемов при температурах, когда их сцепление становится почти нулевым, будет представлять еще более интереса, потому что при этих температурах жидкостям свойствен некоторый определенный предельный объем, который независим, так сказать, от взаимодействия молекул между собою, а который зависит только от атомов.

Далее я хочу напомнить, что температуры абсолютного кипения могут устанавливаться не только прямым наблюдением, но и изучением влияния температуры на коэффициент сцепления (т.е. на высоту столба их в капиллярах), а равно и изучением изменения с температурой скрытого тепла испарения жидкостей. Имеется, следовательно, возможность более многосторонней характеристики этих температур, чем при их непосредственном наблюдении, наблюдение столбов жидкостей в капиллярах будет несомненно наиболее удобным методом.

Наконец, моим сообщением я желал бы предотвратить некоторые ложные заключения, которые могут быть выведены из кое-каких мест статьи Эндрьюса. Нет никакого повода предполагать, что между жидкостью и газом существует еще нечто среднее.

Можно, следовательно, признать существование двух границ сжимаемости газов: при низких температурах они сжимаются в жидкость, а при высоких – до предельного объема.»

Несмотря на общепризнанный факт введения понятия о критической точке Менделеевым [2, 11], сложно понять, почему в монографии [12] он упоминается лишь в связи с альтернативным названием критической точки. Физический смысл особого состояния, введенного Менделеевым более глубок и близок к современной интерпретации, чем просто равенство удельных объемов пара и жидкости, данное Эндрюсом. Термин "критический", как более "простой", использовал в более поздних работах и сам Менделеев [13], с указанием на первоначальное "абсолютная температура кипения". В вопросах истории науки всегда много субъективизма. Так, в известной монографии [14] приоритет в толковании возможности непрерывного перехода между паром и жидкостью приписан Дж. Томсону и игнорируется приоритет не только Менделеева, но и, каза-

лось бы, приоритет Эндрюса. Хотя в отношении к последнему, возможно, и Дж. Томсон обратил внимание на те же неточности, которые отмечены Менделеевым (см. выше).

Критическая точка однокомпонентной жидкости – наиболее простой и поэтому самый важный пример "критического явления", включающего в себя понятия критическое состояние, критическая температура и критическая точка. Сегодня без понятия "критического явления" не обходится ни одна область науки, относящаяся к конденсированным фазам. Характерная особенность таких явлений – взаимодействие (корреляции) аномально растущих флуктуаций, которыми в других случаях (например, при фазовых переходах первого рода) обычно можно пренебречь. Наиболее существенные следствия аномального роста флуктуаций: 1) неаналитический (сингулярный) характер изменения физических свойств вблизи критических точек, 2) универсальность поведения объектов, различающихся по микроскопической природе взаимодействия, ответственного за переход [15].

К такого рода явлениям относятся разнообразные критические точки в многокомпонентных жидкостях и фазовые переходы второго рода в сплавах и ферромагнетиках, в лиотропных жидких кристаллах, мицеллярных и полимерных растворах, микроэмульсиях, переходы в поверхностных слоях жидкостей, приводящие к изменению характера смачивания, и др [15–20]. Критические явления возникают при изучении самоорганизации в системах, далеких от равновесия [21]. Специфика критических явлений состоит в том, что вследствие бесконечного возрастания восприимчивости даже небольшие возмущения вызывают гигантский отклик и могут приводить к качественным изменениям характера аномалий.

Обсуждая общность понятия критической точки и температуры в современной физической химии конденсированных фаз, необходимо отметить, следуя [11], "что критическая точка может существовать лишь для таких фаз, различие между которыми имеет лишь чисто количественный характер. Таковы жидкость и газ, отличающиеся друг от друга лишь большей или меньшей ролью взаимодействия между молекулами. Такие же фазы, как жидкость и твердое тело (кристалл) или различные кристаллические модификации вещества, качественно различны между собой, так как отличаются своей внутренней симметрией. Ясно, что о всяком свойстве (элементе) симметрии можно сказать только либо, что оно есть, либо, что его нет; оно может появиться или исчезнуть лишь сразу, скачком, а не постепенно. В каждом состоянии тело будет обладать либо одной, либо другой симметрией, и потому всегда можно указать, к которой из двух фаз оно относится. Критическая точка, следовательно, для таких фаз не может существовать, и кривая равновесия должна либо уходить на бесконечность, либо заканчиваться, пересекаясь с кривыми равновесия других фаз."

В заключение заметим, что отмечая в настоящем году 175-летие со дня рождения Менделеева и знакомясь с общим кругом его работ, можно лишь удивляться его широте кругозора. Ниже даны названия томов полного собрания сочинений Менделеева, выпуск которого был начат в 1934 г. и завершен в 1954 г. (в скобках указаны число страниц в каждом томе): Т. 1. Кандидатская и магистерская диссертации. (348); Т. 2. Периодический закон. (518); Т. 3. Исследование водных растворов по удельному весу. (467); Т. 4. Растворы. (560); Т. 5. Жидкости. (310); Т. 6. Газы. (692); Т. 7. Геофизика и гидродинамика. (468); Т. 8. Работы в области органической химии. (664); Т. 9. Пороха. (313); Т. 10. Нефть. (830); Т. 11. Топливо. (584); Т. 12. Работы в области металлургии. (1094); Т. 13. Основы химии. Часть 1. (850); Т. 14. Основы химии. Часть 2. (942); Т. 15. Знания теоретические . Мелкие заметки. (646); Т. 16. Сельское хозяйство и переработка с/х продуктов. (480); Т. 17. Технология. (858); Т. 18. Экономические работы. Часть I. (640); Т. 19. Экономические работы. Часть II. (656); Т. 20. Экономические работы. Часть III. (592); Т. 21. Экономические работы. Часть IV. (626); Т. 22. Метрологические работы. (366); Т. 23. Народное просвещение и высшее образование. (385); Т. 24. Статьи и материалы по общим вопросам. (462); Т. 25. Дополнительные материалы. (804).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Менделеев Д.И.* Сочинения. Л.; М.: Изд-во АН СССР, 1947. Т. 5. С. 8.
2. Курс физики. Под ред. Н.А. Папалекси. М.: Огиз. Гостезиздат, 1948. Том. 1. С. 534.
3. *Льоцци М.* История физики. М.: Мир, 1970.
4. *Менделеев Д.И.* Горный журнал. 1860. С. 365. Химический журнал Н. Соколова и А. Энгельгарда. 1860. Т. 3. С. 81. (Менделеев Д.И. Сочинения. Л.; М.: Изд-во АН СССР, 1947. Т. 5. С. 8.)
5. *Менделеев Д.И.* Горный журнал. 1860. С. 557. Химический журнал Н. Соколова и А. Энгельгарда. 1860. Т. 3. С. 145. (Менделеев Д.И. Сочинения. Л.–М.: Изд-во АН СССР, 1947. Т. 5. С. 18.)
6. *Andrews T.* Phil. Trans. Royal Soc. L., 1869. V. 159. P. 575.
7. *Andrews T. Ibid.* 1876. V. 166. P. 421.
8. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. (*Jaycock M.J., Parfitt G.D.* Chemistry of Interfaces. N. Y.: Wiley, 1981.)

9. *Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
10. *Mendeleev D.* Poggendorfs Annalen der Physik and der Chemie. B. 21. 1870. № 9. S. 618. (*Менделеев Д.И.* Сочинения. Л.; М.: Изд-во АН СССР, 1947. Т. 5. С. 107.)
11. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. С. 316.
12. *Иванов Д.Ю.* Критическое поведение неидеализированных систем. М.: Физматлит, 2003. С. 15.
13. *Менделеев Д.И.* Основы химии. 7-е издание, СПб. 1903. С. 92–101. (*Менделеев Д.И.* Сочинения. Л.; М.: Изд-во АН СССР, 1947. Т. 5. С. 289.)
14. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. С. 227. (I. Prigogine, R. Defay. Chemical Thermodynamics. L.: Longman Green and Co., 1954.)
15. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987.
16. *Кричевский И.Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М.; Л.: Госхимиздат, 1952.
17. *Фишер М.* Природа критического состояния. М.: Мир, 1968.
18. *Вильсон К., Когут Дж.* Ренормализационная группа и е-разложение. М.: Мир, 1975.
19. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982.
20. *Де-Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
21. *Хакен Г.* Синергетика. М.: Мир, 1980.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1829–1842

К 175-ЛЕТИЮ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

УДК 541.128

КРИТИЧЕСКИЕ ТОЧКИ НА КРИВЫХ РАССЛАИВАНИЯ ПАР – ЖИДКОСТЬ В НЕОДНОРОДНЫХ СИСТЕМАХ

© 2009 г. Ю.К. Товбин

ГНЦ РФ "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва, E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 22.01.2009 г.

Установлено, что расслаивание молекул в неоднородных системах может приводить к появлению множественности критических точек на кривых расслаивания пар – жидкость. К такого рода системам относятся открытые неоднородные поверхности и пористые тела. Адсорбция молекул в них определяется совместным действием поверхностного потенциала и межмолекулярным взаимодействием. Совместное влияние указанных потенциалов формирует подобласти общей системы, в которых реализуются фазовые переходы первого рода. Число и параметры критических точек зависят от состава и строения неоднородных систем. Показано, что максимально возможное число критических точек связано с наличием макроскопических по размерам областей разного типа. В случае локально упорядоченного строения областей, состоящих из адсорбционных центров разного типа, реализуется одна критическая точка с модифицированными значениями критических параметров, как в однородных системах. Если влияние поверхностного потенциала преобладает над межмолекулярным взаимодействием, то в системе отсутствуют критические точки.

Критическая точка для однокомпонентной жидкости в объемной фазе, определяется согласно [1–3], как точка, для которой "1) сцепление жидкости, характеризуемое через капиллярную постоянную a^2, $a^2 = 0$ становится равным нулю; 2) скрытая теплота испарения жидкости тоже становится равной нулю, и 3) жидкость нацело переходит в пар независимо от давления и объема". Условие $a^2 = 0$ означает равенство нулю поверхностного натяжения на границе пар – жидкость. Из существования критической точки следует, что можно превращать газ в жидкость без конденсации и жидкость в газ – без испарения (в частности, без кипения). Конденсация и испарение – поверхностные явления, происходящие на границе двух фаз. Поэтому они возможны только в двухфазной системе. Выше "абсолютной температуры кипения" (или критической температуры) не существует двухфазных состояний и, следовательно, конденсация и испарение невозможны.

Процесс расслаивания объемной жидкости наиболее простой и поэтому самый важный пример фазовых переходов. Из факта существования критической точки следует, что между всякими двумя однофазными состояниями вещества может быть произведен непрерывный переход, при котором ни в какой момент не происходит расслоения на две фазы. В процессе такого перехода надо менять состояние вдоль какой-либо кривой, огибающей критическую точку сверху и нигде не пересекающей кривую равновесия (кривую бинодали).

При наличии критической точки для всех температур (T) выше критической (T_c) становится условным само понятие о различных фазах, и невозможно во всех случаях указать, какие состояния являются одной фазой, а какие – другой. О двух фазах можно говорить лишь тогда, когда они существуют обе одновременно, соприкасаясь друг с другом, т.е. в точках, лежащих на кривой бинодали при температурах $T < T_c$.

Понятие критической точки относится к широкому кругу фазовых переходов в многокомпонентных жидкостях и к фазовым переходам второго рода в сплавах и ферромагнетиках, лиотропных жидких кристаллах, мицеллярных и полимерных растворах, микроэмульсиях, и др [4–9]. Все эти фазовые переходы традиционно рассматриваются в объемных фазах в отсутствие внешних полей. В то же время, как отмечено Гиббсом [10], наличие внешних полей меняет условия фазовых переходов. В частности, наличие гравитационного поля меняет условия расслаивания парожидкостных систем. Гравитационное поле имеет большой характерный размер изменения своего потенциала, поэтому процессы расслаивания в объемах, находящихся на разных расстояниях от уровня Земли, происходят независимо друг от друга.

Внешние поля могут быть созданы потенциалом разной природы. Важную роль в поверхностных явлениях играет поверхностный потенциал твердых тел, который создается суммарным воздействием атомов твердого тела на молекулы пара и жидкости вблизи границы твердого тела. Эти

потенциалы, как правило, относительно близкодействующие и вопрос об условиях расслаивания парожидкостных систем во многом зависит от пространственной организации (состава и строения) поверхности твердых тел. Общие закономерности расслаивания флюидов в пористых телах рассмотрены в работе [11].

В данной работе изучено влияние свойств неоднородных систем на условия появления расслаивания флюида, определяющие число и параметры критических точек на кривых расслаивания пар – жидкость. В качестве неоднородных систем рассматриваются открытые неоднородные поверхности и пористые тела, внутренние объемы пор которых ограничены стенками. В ходе адсорбции молекул в указанных системах плотность молекул может менять в широком диапазоне и возможно появление условий для их расслаивания. Внешние поля создаются адсорбционным потенциалом открытых поверхностей и стенками пор. Для простоты будем рассматривать случай, когда размер адсорбционного центра совпадает с размером адсорбированных частиц (атомов инертных газов или простых молекул типа N_2, O_2, CH_4 и т.д.), что отвечает модели решеточного газа (МРГ) [12], используемой в данной работе.

Поверхностный потенциал. Поверхностный потенциал рассчитывают на основе информации об атом-атомных потенциальных функциях взаимодействия молекул адсорбата с атомами поверхности. Исходным считается потенциал взаимодействия Леннарда-Джонса между частицами сорта i и j [13–15]:

$$U_{LJ} = 4\varepsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{ij})^{6}],$$

где при $r = 1$ и $\eta_r = 1$ имеется минимум этого потенциала, равный параметру потенциала ε_{ij}, отвечающий глубине потенциальной ямы, σ_{ij} – расстояние сближения твердых сфер частиц i и j.

Если известны расстояния от частицы А до атомов твердого тела, то потенциал взаимодействия частицы, находящейся в этой ячейке может быть вычислен как сумма леннард-джонсовских взаимодействия со всеми атомами твердого тела, при условии комбинирования параметров этого потенциала, относящихся к разным компонентам: $\varepsilon_{As} = (\varepsilon_{AA}\varepsilon_{ss})^{1/2}$, $\sigma_{As} = (\sigma_{AA} + \sigma_{ss})/2$, [13–15] (индекс s относится к атому поверхности, а индекс А – к адсорбату). Если свойства твердого тела заданы равномерной плотностью распределения частиц n_s в объеме этого тела, то потенциал взаимодействия частицы адсорбата с атомами твердого тела $V_{тв}$ может быть выражен интегралом по объему твердого тела ($\Omega = V_{тв}$):

$$Q_{q,f}(\rho) = \int_{\Omega} 4\varepsilon_{As}[(\sigma_{As}/\rho)^{12} - (\sigma_{As}/\rho)^{6}]n_s dV,$$

где ρ – расстояние от узла f до участка dV твердого тела. В случае простой геометрии порового пространства, этот интеграл может быть взят аналитически [14]. Так, потенциал взаимодействия частицы, находящейся на расстоянии ρ над плоской поверхностью твердого тела, равен

$$Q(\rho) = (2/3)\pi n_s \sigma_{As}^3 \varepsilon_{As}[(2/15)(\sigma_{As}/\rho)^9 - (\sigma_{As}/\rho)^3],$$

в частности, для базисной грани графита $n_s = 38.6$ ат./нм^2, $\varepsilon_{ss}/k = 28.0$ K, $\sigma_{AA} = \sigma_{ss} = 0.34$ нм [14]. Зависимость энергии $Q(\rho)$ от расстояния ρ выражается членами (σ_{As}/ρ) в степенях 9 и 3. Аналогичная аналитическая форма записи энергии взаимодействия молекулы с адсорбентом с вкладами со степенями 4 и 10 используется для расчета энергии молекулы в цилиндрических и сферических порах с учетом кривизны выделенного слоя твердого адсорбента толщиной порядка λ [16]. Суммирование по таким слоевым вкладам дает полную энергию взаимодействия молекулы с адсорбентом.

Для неоднородных поверхностей [17] и в случае любой переходной области между разными гранями или пересечением пор разного типа расчет этого потенциала усложняется и проводится численно [18].

Параметры МРГ. В качестве решеточной структуры могут быть использованы решетки с числом ближайших соседей $z = 6$, 8 и 12. Введение структуры $z = 6$ приводит к наилучшему согласию теоретических расчетов критических параметров с экспериментальными данными об аналогичных параметрах для объемных флюидов [14]. В МРГ расстояния удобно измерять в номерах координационных сфер r, $1 \le r \le R$, обозначим через $z_f(r)$ число узлов в r-ой координационой сфере вокруг узла f; R – радиус потенциала взаимодействия адсорбат – адсорбат.

Параметр латерального взаимодействия $\varepsilon_{fg}^{ij}(r)$ частиц i и j, находящихся на узлах f и g на расстоянии r-ой координационной сферы, $r \le R$, описывается с помощью потенциала Леннард-Джонса [12–14]: $\varepsilon_{ij}(r) = U_{LJ}(\eta,\lambda)$, где расчет потенциальной энергии в точках $r = \eta,\lambda$ проводится по формуле для U_{LJ}, указанной выше. Наиболее часто считается, что решеточные параметры $\varepsilon_{ij}(r)$ не зависят от типов узлов. Величины $\varepsilon_{ij}(r)$ определяются по соответствующим расстояниям r между центрами узлов (однако, в общем случае эти параметры являются функциями от типов узлов, содержащих взаимодействующие частицы).

Важнейшей характеристикой МРГ является величина энергии связи частицы А в узле f, которая рассчитывается как [18]

$$Q_f = -\beta^{-1}\ln \int_{r \in V_f} \exp(-\beta U_{As}(\mathbf{r}))d\mathbf{r}/V_f, \quad \beta = 1/kT,$$

где $U_{As}(r)$ – потенциал взаимодействия частицы А с поверхностью твердого тела. Интегрирование выполняется по объему ячейки $V_q = \lambda^3$ с номером узла f; $\lambda = 1.12\sigma_{Ar\text{-}Ar}$.

Отметим, что для искривленных поверхностей, вписывание решеточной структуры может приводить к пересечению стенкой поры части ячеек внутри порового пространства (например, для цилиндрических пор радиуса R_p). Это учитывается в значениях Q_f за счет уменьшения величины объема ячейки, доступной молекуле, находящейся в данной ячейке f. Данное определение параметра Q_f обеспечивает согласие результата МРГ с точным результатом при низкой плотности адсорбата. Локальные константы Генри в этом случае определяются как

$$a_f = \int\limits_{\xi \in W(f)} \exp\{\beta Q_f(\xi)\}\, dV,$$

интегрированием по всевозможным допустимым положениям ξ частицы A внутри ячейки f.

Основные уравнения МРГ [12]

Ограничимся для простоты случаем учета взаимодействия между ближайшими соседями. Полная энергия адсорбционной системы в большом каноническом ансамбле записывается следующим образом

$$H = \sum_f \sum_i \nu_f^i \gamma_f^i - \sum_{f,g} \sum_{i,j} \varepsilon_{fg}^{ij} \gamma_f^i \gamma_g^j, \qquad (1)$$

где $\nu_f^i = -\beta^{-1}\ln(aP)$ – одночастичный вклад в энергию системы, обусловленный взаимодействием молекул с поверхностью и отношением статсумм молекул на поверхности и в газе; P – давление молекул адсорбтива в газовой фазе, для вакансии $\nu_f^i = 0$; для частицы А величина $a_f = (F_f)^m \beta \exp(\beta Q_f)/F$ – локальная константа адсорбции Генри для частицы А на узле f; Q_f – теплота адсорбции частицы на узле f, F_f – статсумма адсорбата i на узле f, F – статсумма молекулы в газовой фазе, s – число разных состояний занятости любого узла поверхности, включая свободный узел (вакансия), $s = 2$: $i = A$ – узел занят и $i = \nu$ – узел свободен. Состояния занятости узлов задаются с помощью величин γ_f^i: $\gamma_f^i = 1$, если в узле находится молекула сорта i, иначе $\gamma_f^i = 0$. Вклад латерального взаимодействия описывается через ε_{fg}^{ij} – параметр парного взаимодействия частиц i и j находящихся на узлах f и g, взаимодействия с вакансиями равны нулю. Индекс f пробегает по всем узлам решетки, индекс g – узлам z_f вокруг узла f.

Локальные изотермы для узлов разного типа, учитывая прямые корреляции взаимодействующих частиц в квазихимическом приближении, запишутся как:

$$a_f P = \theta_f \Lambda_f / (1 - \theta_f), \qquad (2)$$

где Λ_f – сомножитель, учитывающий латеральные взаимодействия центральной молекулы адсорбата в узле f со всеми соседними соседями. Вид функции Λ_f многократно публиковался ранее [12, 19–21]. Он зависит от используемого приближения учета взаимодействия. Обычно используют квазихимическое приближение (КХП), учитывающее эффекты прямых корреляций, или приближение среднего (или самосогласованного) поля (ПСП), в котором эти эффекты отсутствуют.

Зная локальные заполнения узлов разного типа, можно найти среднюю степень заполнения общей пористой системы, "взвешивая" соответствующие вклады через введенные функции распределений, как

$$\theta(P) = \sum_{f=1}^{t} F_f \theta_f(P), \qquad (3)$$

где t – число узлов разного типа, F_f – доля узлов типа f.

Равновесное распределение частиц по узлам разного типа θ_f находили из решения системы уравнений (2), задавая величину θ, итерационным методом Ньютона с точностью решения этой системы не менее чем 0.1%. Плотности сосуществующих газовой и жидкой фаз адсорбата определялись с помощью построения Максвелла [12, 22, 23].

Уравнение (2) представляет собой уравнение адсорбированной фазы, находящей в сложном поле поверхностного потенциала, связанного со структурой порового пространства. Изменение внешнего давления вне поры меняет общую степень заполнения поры θ и, соответственно, все локальные заполнения θ_f.

Двумерная конденсация адсорбированных атомов на неоднородных поверхностях

Взаимное притяжение адсорбированных атомов (адчастиц) при понижении температуры адсорбционной системы приводит к их двумерной конденсации. На однородной поверхности значения критического заполнения поверхности $\theta = 0.5$ и критической температуры $(\beta\varepsilon)_c$ зависят от типа используемого приближения учета взаимодействия. Для квазихимического приближения (КХП) значение $(\beta\varepsilon)_c = 2\ln(z/(z-2))$, а для приближения среднего (или самосогласованного) поля (ПСП) значение $(\beta\varepsilon)_c = 4/z$ [22, 23].

Условия расслаивания и критическая точка.

В математическом отношении любая точка фазового перехода, лежащая на бинодали, не представляет собой особенности для термодинамических величин вещества [4]. Условия теплового равновесия приводят при постоянной температуре (на изотерме) к неравенству

$$\partial P/\partial V < 0. \quad (4)$$

Данное неравенство сохраняется при пересечении участка изотермы $P(V)$ с бинодалью: для жидкости при увеличении и для пара при уменьшении объема системы. Это следует из того, что каждая из фаз может существовать (как метастабильная) и по другую сторону от точки перехода. В точке перехода химические потенциалы обеих фаз равны друг другу: $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$. Для каждой из функций $\mu_{1,2}(P, T)$ эта точка ничем не замечательна, если считать, что в метастабильной области химические потенциалы сохраняют свой смысл, введенный для строго равновесных состояний. (Хотя само понятие метастабильности указывает на существование некоторого параметра состояния, по которому система является не полностью равновесной.)

Условие $(\partial P/\partial V)_T = 0$ отвечает окончанию участка изотермы в точках, в которых выполняется термодинамическое неравенство (4). Это геометрическое место точек – линия спинодали – отвечает области параметров, отвечающих невозможности существования системы как однородной области. Спинодаль состоит из двух ветвей для паровой и жидкостной фазы. Между спинодалью и бинодалью находится метастабильная область. Единственная точка на спинодали, отвечающая реально существующим состояниям однородного флюида, является точка касания кривой спинодали и кривой бинодали – критическая точка. В этой точке

$$(\partial P/\partial V)_T = 0. \quad (5)$$

Анализ устойчивости существования однородного состояния флюида [4, 10, 24] приводит к необходимости выполнения следующих условий:

$$(\partial^2 P/\partial V^2)_T = 0, \quad (6)$$

$$(\partial^3 P/\partial V^3)_T < 0. \quad (6а)$$

Равенства (5) и (6) представляют собой два уравнения с двумя неизвестными, которые могут быть удовлетворены лишь в изолированной точке – критической точке вещества. Одновременное обращение в нуль трех выражений, (5), (6) и (6а) приведет к связи $(\partial^3 P/\partial V^3)_T = 0$, в результате чего получится система из трех уравнений с двумя неизвестными, не имеющими, в общем случае, общих решений. Данные термодинамические соотношения относятся к замкнутому объему рассматриваемой системы, которая может быть как в однофазном, так и в двухфазном состояниях. Уравнения (5) и (6) являются общими условиями существования критической точки и для их использования необходимо иметь уравнение состояния $P(V)$.

Построение уравнения состояния $P(V)$, также как и определение числа фаз, присутствующих в системе, выходит за рамки термодинамики [25]. Поэтому для неоднородных систем используем уравнения равновесного распределения молекул (2), (3). Характер распределения молекул зависит от внешних полей, создаваемых адсорбционным потенциалом открытых поверхностей и стенок пор.

Двумерное давление молекул π выражается в МРГ через полную изотерму адсорбции $\theta(P)$ в виде [22, 23, 26]

$$\beta v_0 \pi = \int_0^P \theta(P) d\ln P, \quad (7)$$

где величина v_0 – объем ячейки.

Критическое значение температуры определяется точкой перегиба зависимости $\pi(\theta, T)$, что приводит к системе уравнений относительно θ и T

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \theta}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 \pi}{\partial \theta^2}\right)_T = 0. \quad (8)$$

С учетом явного вида π (7) эту систему можно переписать как

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial \theta}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 \ln P}{\partial \theta^2}\right)_T = 0, \quad (9)$$

что эквивалентно системе (5) и (6).

Связь между давлением и заполнением поверхности описывается неявной зависимостью (2). Дифференцируя по θ систему (2), получим следующее выражение:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial \theta}\right)_T = \Delta(t) / \sum_{q=1}^{t} f_q \Delta_q(1). \quad (10)$$

Здесь $\Delta(t)$ – детерминант матрицы M размерностью t, элементы которой имеют в ПСП вид $M_{qp} = \Delta_{qp}/[\theta_q(1 - \theta_q)] - \beta z \varepsilon_{qp} t_{qp}$, где Δ_{qp} – символ Кронекера, $t_{qp} = f_{qp}/f_q, f_{qp}$ и f_q – вероятности нахождения на поверхности пары типа qp и узлов типа q; а $\Delta_q(1)$ – детерминант матрицы M, у которой q-й столбец заменен единицами. Беря производную по θ от выражения (10), получаем, что систему (9) можно переписать как

$$\Delta(t) = 0, \quad \Delta'_0(t) = 0, \quad (11)$$

где $\Delta'_0(t)$ – производная по θ от детерминанта матрицы M, в котором от θ зависят только диагональные элементы, содержащие θ_q. Это позволяет второе уравнение системы (9) представить в виде

$$\sum_{q=1}^{t} \frac{(1 - 2\theta_q)}{[\theta_q(1 - \theta_q)]^2} \Delta_q(1) \Delta^q(t-1) = 0, \quad (12)$$

где $\Delta_q(t-1)$ – детерминант размерности $(t-1)$, получающийся из $\Delta(t)$ вычеркиванием с q-х столбца и строки.

Таким образом, система нелинейных уравнений $(t+1)$ – порядка относительно θ_q; и β_c, позволяет проанализировать значения критических температур и заполнения поверхности в зависимости от свойств неоднородной поверхности, задаваемых функциями f_q и f_{qp}, от соотношения между коэффициентами адсорбции a_i и от значений параметров взаимодействий между адатомами ε_{qp}. Замкнутая система состоит из двух уравнений (11) и $(t-1)$ уравнений (2), связывающих между собой θ_1 и θ_q, $2 \le q \le t$, при исключении из (2) равновесного давления P.

Два типа центров

Наиболее наглядно совместное влияние неоднородности поверхности и латерального взаимодействия частиц проявляется на самом простейшем примере для поверхности с двумя типами узлов ($t=2$) в ПСП.

В этом случае система (5) для поверхности, содержащей два типа узлов, запишется как (здесь введены обозначения $x_i = \beta z \varepsilon_{ii} \theta_i (1-\theta_i)$)

$$\begin{gathered}(1-x_1\varepsilon_{11}t_{11})(1-x_2\varepsilon_{22}t_{22}) - x_1\varepsilon_{12}t_{12}x_2\varepsilon_{21}t_{21} = 0,\\ (1-2\theta_1)[1-x_2(\varepsilon_{22}t_{22}-\varepsilon_{12}t_{12})](1-x_2\varepsilon_{22}t_{22}) + \\ + (1-2\theta_2)[1-x_1(\varepsilon_{11}t_{11}-\varepsilon_{21}t_{21})] \times \\ \times (1-x_1\varepsilon_{11}t_{11}) = 0.\end{gathered} \tag{13}$$

Полный спектр взаимных расположений узлов разного типа легко проиллюстрировать на примере поверхности, содержащей оба типа узлов в одинаковом количестве ($f_1 = f_2 = 0.5$). Если узлы одного типа образуют макроскопические однородные участки $t_{12} = t_{21} = 0$ и $t_{11} = t_{22} = 1$, то это случай "пятнистой" поверхности (вкладом границы между участками пренебрегаем)

$$\begin{gathered}(1-x_1\varepsilon_{11})(1-x_2\varepsilon_{22}) = 0,\\ (1-2\theta_1)(1-x_2\varepsilon_{22})^2 + (1-2\theta_2)(1-x_1\varepsilon_{11})^2 = 0.\end{gathered} \tag{13а}$$

Решение системы уравнений (13а) распадается на два независимых решения, определяемых равенством нулю каждого из двух сомножителей первого уравнения (13а). Эти решения отвечают независимым критическим заполнениям каждого их двух участков поверхности, с обычными критическими параметрами для ПСП, при разных значениях внешнего давления P. Заполнение второго участка при критическом поведении первого участка происходит монотонно в соответствии с отношением констант Генри a_1/a_2.

Хаотическое распределение узлов получается при полном их перемешивании. Этому отвечает равенство $t_{qp} = f_p$, и система (13) перепишется как

$$\begin{gathered}1-x_1\varepsilon_{11}f_1 - x_2\varepsilon_{22}f_2 = 0,\\ (1-2\theta_1)[1-x_2f_2(\varepsilon_{22}-\varepsilon_{12})](1-x_2\varepsilon_{22}f_2) + \\ + (1-2\theta_2)[1-x_1f_1(\varepsilon_{11}-\varepsilon_{21})](1-x_1\varepsilon_{11}f_1) = 0.\end{gathered} \tag{13б}$$

В этом случае не происходит распад системы на два независимых условия для критической температуры. Для важного в приложениях случая, когда взаимодействия между частицами не зависят от типа адцентра $\varepsilon_{qp} = \varepsilon$, имеем упрощение данной системы уравнений

$$\begin{gathered}1-\varepsilon(x_1f_1 - x_2f_2) = 0,\\ (1-2\theta_1)(1-x_2\varepsilon f_2) + (1-2\theta_2)(1-x_1\varepsilon f_1) = 0.\end{gathered}$$

Дополнительное упрощение дает условие $f_1 = f_2 = 0.5$, но зацепление заполнений θ_1 и θ_2 сохраняется.

Наконец, регулярное чередование узлов двух типов (шахматная доска) представляет полностью упорядоченную поверхность $t_{12} = t_{21} = 1$ и $t_{11} = t_{22} = 0$:

$$\begin{gathered}1-x_1\varepsilon_{12}x_2\varepsilon_{21} = 0,\\ (1-2\theta_1)(1+x_2\varepsilon_{12}) + (1-2\theta_2)(1+x_1\varepsilon_{21}) = 0.\end{gathered} \tag{13в}$$

В этом случае критические параметры системы зависят от отношения констант Генри a_1/a_2.

Между перечисленными предельными типами распределений t_{qp} реализуются промежуточные способы взаимного расположения узлов первого и второго типа.

Аналогично, если $f_1 \ne 1/2$, то также можно ввести те же самые предельные распределения и характеризовать их функцией t_{12} либо $t_{21} = f_1t_{12}/f_2$. При $t_{12} = 0$ имеем пятнистую поверхность, при $t_{12} = f_2$ – хаотическую, а при $t_{12} = 1$, если $f_1 < 1/2$, то каждый узел первого типа окружен узлами второго типа и по аналогии со случаем $f_1 = 1/2$ это можно считать упорядоченной поверхностью. Если $f_1 > 1/2$, то упорядоченной поверхности отвечает $t_{21} = 1$, т. е. $t_{12} = f_2/f_1$.

На рис. 1 показано влияние строения поверхности в случае $f_1 = f_2 = 0.5$ на критические значения θ и $\beta\varepsilon$ (расчет при равенстве всех параметров взаимодействий $\varepsilon_{qp} = \varepsilon$) для двух отношений $a_1 = 5a_2$ и $a_1 = 35a_2$. В области "расслаивания" узлов разного типа реализуется два фазовых перехода (система уравнений (13а), в области полного упорядочения поверхности – один фазовый переход (система уравнений (13в). Симметричное поведение θ в области двух фазовых переходов обусловлено равенством $f_1 = f_2$. При полном "расслаивании" каждая область поверхности ведет себя независимо и для каждой в отдельности выполняются критические условия в приближении молекулярного поля однородной поверхности, поэтому здесь $\beta\varepsilon = 1$ (так как $z = 4$) .

По мере перемешивания узлов разных типов критическое значение параметра $\beta\varepsilon$ проходит через максимум, величина и положение которого

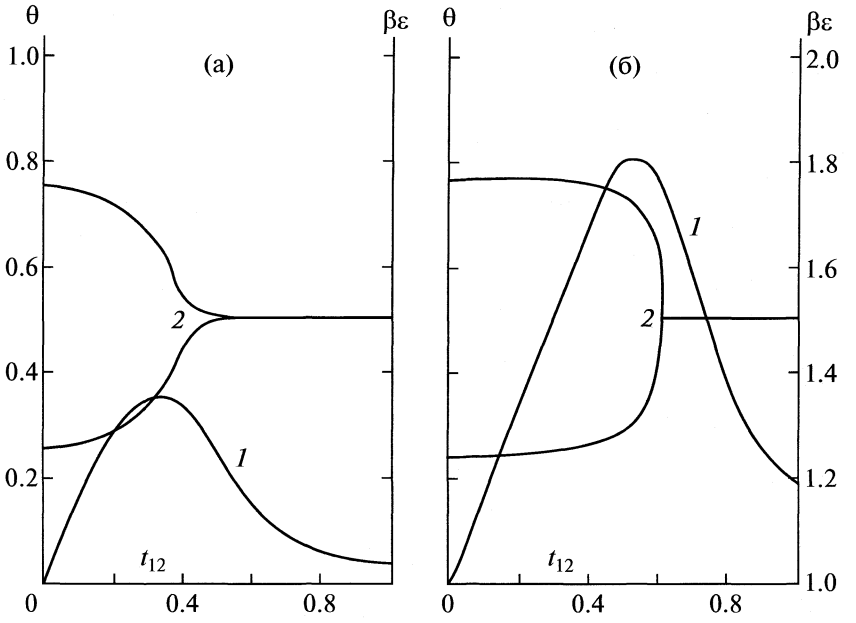


Рис. 1. Критические значения заполнения неоднородной поверхности и температуры при $a_1 = 5a_2$ (а) и $a_1 = 35a_2$ (б). Кривые *1* относятся к величинам $\beta_c\varepsilon$, *2* – к θ_c [26].

зависят от отношения a_1/a_2. Такое поведение объясняется необходимостью кооперации большого числа молекул, которые преимущественно адсорбируются на более сильных центрах хаотично распределенных по поверхности в разных ее пространственных областях. Вокруг них формируются преимущественные заполнения ближайших и, по мере увеличения заполнения, более далеких соседей. Кооперация молекул в фазу должна произойти в таком хаотическом распределении малых "кластеров". Исключая обсуждение эффектов метастабильности состояний кластеров, требуется сильное понижение температуры, чтобы был выйгрыш в энергии Гельмгольца системы при образовании общей фазы. Именно поэтому, максимум зависимости $\beta\varepsilon(t_{12})$ от структуры поверхности находится в окрестности смены числа решений по критическим заполнениям от двух к одному. Важную роль при этом играет и энергетика связей молекул с поверхностью (отношение a_1/a_2). Очевидно, что если связь с поверхностью много больше латеральных взаимодействий, то их роль в возможности образования фазы мала.

Полному упорядочению адцентров отвечает единственное критическое заполнение поверхности, совпадающее с величиной критического заполнения на однородных участках. Но, конденсация происходит при пониженных температурах по сравнению с критической температурой на однородных участках ($\beta\varepsilon(t_{12} = 1) > \beta\varepsilon(t_{12} = 0)$). Различия в энергиях связи молекул с центрами разного типа "усложняет" процесс формирования общей фазы, и для получения выигрыша в энергии Гельмгольца системы требуется понижение температуры.

Число типов центров больше двух

Для поверхности, состоящей из отдельных макроскопически однородных областей, система (5) будет иметь вид

$$\prod_{q=1}^{t}[1 - \beta z\varepsilon_{qq}\theta_q(1-\theta_q)] = 0;$$
$$\sum_{q=1}^{t}\frac{(1-2\theta_q)}{[1 - \beta z\varepsilon_{qq}\theta_q(1-\theta_q)]} = 0, \qquad (14)$$

Здесь связь между θ_q дается системой уравнений для локальных изотерм (2) при $t_{qp} = \Delta_{qp}$. Так как $t_{qp} = 0$, то, как и для системы (13а), процесс адсорбции на каждом участке идет независимым образом и критические условия конденсации для каждой области q, $1 \le q \le t$, остаются такими же, как для изолированного однородного участка. Этот факт является очевидным по своей физической картине. Он следует из введенного Лэнгмюром допущения о независимых участках адсорбционных центров [27], которые обычно связывают с существованием разных граней микрокристаллов. Однако, до обсуждения условий конденсации на такого типа поверхностях, "гомотактических" по определению Росса и Оливье [28], на него мало обращали внимание. В работах [13, 29] факт существования ступенчатых изотерм, с числом скачков более одного, был подтвержден экспериментально. Это адсорбция бла-

городных газов, этапа, окиси азота и других газов на углероде, нитриде бора, чистом кадмии и его галогенидах, хлористых никеле и натрии и на других адсорбентах.

Упорядоченные структуры. Влияние роли энергии связи молекул на разных типах центрах на критические условия конденсации для упорядоченных поверхностных структур сопоставлены в работе [30]. Рассмотрены следующие четыре поверхности для плоской квадратной решетки с $z = 4$, содержащих два типа центров, но с разными топографиями. Первая топография соответствует случаю, который обсуждался выше: первые (сильные) и вторые (слабые) центры распределены в шахматном порядке (структура $c(2 \times 2)$) с $f_1 = f_2 = 0.5, f_{11} = 0$; вторая структура, обозначаемая как $p(2 \times 1)$ имеют $f_1 = f_2 = 0.5$ и $f_{12} = 0.25$; третья и четвертая структуры $p(2 \times 2)$, обозначаемые как $p(2 \times 2)_S$ и $p(2 \times 2)_W$. Соответственно, с малой долей сильных или слабых центров, где $p(2 \times 2)_S$ отвечает $f_1 = 0.25, f_2 = 0.75, f_{12} = 0.25$, и $p(2 \times 2)_W - f_1 = 0.75, f_2 = 0.25, f_{12} = 0.25$.

Как и на рис. 1, для простоты анализа принято, что $\varepsilon_{qp} = \varepsilon$. Разность между энергиями связи молекул на сильных и слабых центрах обозначена через $\Delta Q = Q_1 - Q_2$. Отметим, что когда отношение $\Delta Q/(z\varepsilon)$ мало, такая поверхность может считаться слабо неоднородная; если отношение больше некоторого принятого критерия, то такая поверхность является сильно неоднородной. Такие критерии, как правило, являются функциями структуры.

Среднее заполнение поверхности определяется как среднее по локальным заполнениям узлов разного типа $\theta = \sum_{f=1}^{N} \theta_f/N$, где f – номер узла в повторяемом элементе упорядоченной поверхности (фрагменте), N – число узлов фрагмента. Расчет проведен в КХП, для рассмотренных топографий использовались значения $N = 2$ для структуры $c(2 \times 2)$ и $N = 4$ – для остальных структур.

Критические параметры конденсации на упорядоченных поверхностях (критические температура и плотность) как функция отношения $\Delta Q/(z\varepsilon)$ показаны на рис. 2. Видно, что увеличение степени неоднородности поверхности уменьшает критическую температуру для структур $c(2 \times 2)$ и $p(2 \times 1)$. Температура становится нулевой при некотором конечном значении отношения $\Delta Q^*/(z\varepsilon)$. В то время как для структур $p(2 \times 2)_S$ и $p(2 \times 2)_W$ уменьшение критической температуры с ростом степени неоднородности останавливается и она выходит на некоторое постоянное значение, общее для обеих структур.

Ход кривых для критических плотностей иной: значение θ_c остается равной 1/2 для структур $c(2 \times 2)$ и $p(2 \times 1)$, как для однородной поверхности, и существенно отличается от 1/2 для структур $p(2 \times 2)_S$ и $p(2 \times 2)_W$. В обоих случаях в

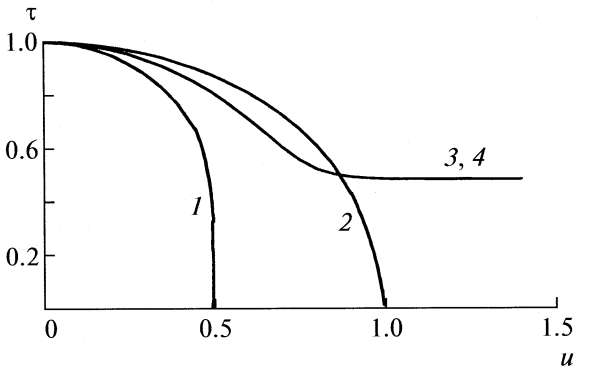


Рис. 2. Критическая температура $\tau = T_c/T_c(\text{hom})$, где $T_c(\text{hom})$ – критическая температура для однородной поверхности, в зависимости от отношения $u = \Delta Q/z\varepsilon$ для структур: $p(2 \times 1)$ (*1*), $c(2 \times 2)$ (*2*), $p(2 \times 2)_W$ (*3*) и $p(2 \times 2)_S$ (*4*) [31].

первую очередь заполняются сильные центры. Различие между кривыми *3* и *4* (рис. 2) связано с тем, что для структуры $p(2 \times 2)_S$ доля сильных центров мала и они напрямую не взаимодействуют. Процесс определяется поведением частиц на слабых центрах. Они распределяются около сильно связанных частиц и им легко организовать общую фазу. Для структуры $p(2 \times 2)_W$ ситуация с заполнениями разных центров обратная. Требуется заполнение не только большинства сильно связанных центров, и некоторой доли слабо связанных центров, чтобы образовалась общая фаза. Это увеличивает θ_c для кривой *3* не только по сравнению с кривой *4*, но и по сравнению с кривыми *1* и *2*.

Главный вывод, вытекающий из анализа критических условий на упорядоченных поверхностях, состоит в том, что в отличие от пятнистых поверхностей, имеющих максимальное число фазовых переходов и критических точек, упорядоченная поверхность "участвует" в кооперативных процессах конденсации как единое целое и имеет одну критическую точку. Ее параметры зависят от типа повторяемого фрагмента (от локальной структуры) и от различия в энергиях связей на разных узлах фрагмента. Очевидно, что размер фрагмента должен быть меньше характерного размера области формирования фазы.

Если имеется несколько макрообластей (например, граней кристаллитов) с разными типами упорядочения, то, как и для совокупности макрооднородных участков поверхности, наблюдается аддитивная картина фазовых переходов при разных давлениях адсорбтива. Каждая критическая точка будет иметь те же значения критических температуры и локального заполнения, как и для единственной упорядоченной области, а ее брутто-плотность будет зависеть от весов разных граней кристаллитов [30].

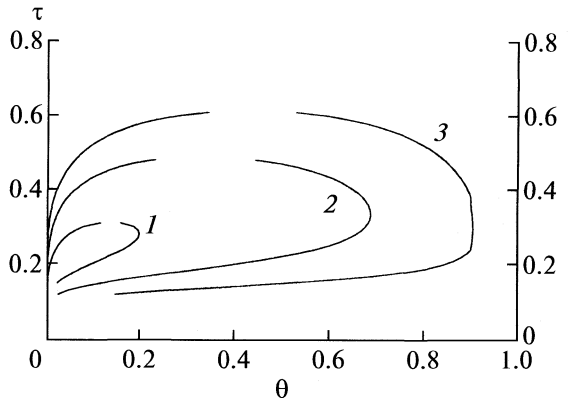


Рис. 3. Фазовая диаграмма для хаотической поверхности при $\Delta Q/z\varepsilon = 1.0$. Доля сильных адцентров равна: $f_1 = 0.85$ (*1*), 0.90 (*2*), 0.95 (*3*) [31].

Хаотические поверхности. Хаотическое расположение центров устраняет корреляцию в распределениях узлов разного типа. Если дополнительно пренебречь корреляциями между взаимодействующими молекулами и считать, что $\varepsilon_{qp} = \varepsilon$, то система уравнений (9) запишется как

$$\beta z\varepsilon \sum_{q=1}^{t} \frac{f_q a_q^* P}{(1+f_q a_q^* P)^2} = 1,$$
$$\sum_{q=1}^{t} \frac{f_q a_q^* P(1-a_q^* P)}{(1+f_q a_q^* P)^3} = 0, \qquad (15)$$

где введено обозначение $a_q^* = a_q \exp(\beta z\varepsilon\theta)$, здесь в показателе находится полная степень заполнения поверхности.

При сделанных допущениях уравнение изотермы адсорбции имеет вид

$$\theta = \sum_{q=1}^{t} \frac{f_q a_q^* P}{1+f_q a_q^* P},$$

что позволяет из системы трех уравнений с тремя неизвестными β_c, θ_c и P_c определить искомые критические параметры.

В уравнениях (15) число типов центров t может быть любым. Если перейти к пределу бесконечно большого числа типов центров, считая их доли одинаковыми – равномерно-неоднородная поверхность с $f(x) = (x_2 - x_1)^{-1}$, $x_2 > x_1$, то можно заменить суммирование интегрированием (тогда для констант Генри имеем $a(x) = a_0 \exp(\beta x)$, $a_0 = \text{const}$, x – энергия связи адатома). В результате получим

$$\theta_c = 1/2,$$
$$\beta_c \varepsilon z = (x_2 - x_1)\left[1 + \frac{2}{\exp[(x_2 - x_1)/2] - 1}\right], \qquad (16)$$

что совпадает с результатом Хилла [31].

Таким образом, на равномерно-неоднородной поверхности реализуется единственный фазовый переход с постоянным значением критического заполнения при любых значениях x_2 и x_1. Влияние неоднородности проявляется только на величине критической температуры. С увеличением разности $x_2 - x_1$ критическая температура при постоянной величине взаимодействия уменьшается.

Однако корректность использования ПСП для описания критических явлений остается сомнительной. Хорошо известно, что критические показатели в таких подходах отличаются от экспериментальных, что послужило причиной разработки флуктуационных подходов [6–8, 32, 33]. В данной работе этот вопрос не обсуждается, так как главная цель работы в демонстрации влияния описания неоднородности открытых поверхностей и пористых систем на число критических точек. Тем не менее, численные значения уменьшения критической температуры в неоднородных системах зависят от используемого приближения учета взаимодействия. Процедура расчета фазовых диаграмм, включая критические точки, описана в работе [34]. Наибольшее различие проявляется именно для поверхностей с хаотическим распределением узлов разного типа.

Суть проблемы состоит в том, что для учета разнообразных конфигураций адцентров необходимо рассматривать большие по размеру фрагменты. На рис. 3 приведены фазовые диаграммы, полученные в КХП с этой функцией неидеальности для двух типов центров при варьировании доли сильных центров f_1 [35]. В области значений $f_1 < f_1^*$, где $f_1^* = 0.83$ – пороговое значение доли сильных центров, и сильной неоднородности поверхности ΔQ фазовые переходы отсутствуют. Однако, при $f_1 > f_1^*$ область сосуществования двух фаз начинает резко увеличиваться (идет рост из левого угла фазовой диаграммы) и фазовая диаграмма приобретает достаточно неожиданный вид. Существуют две ветви для кривой расслаивания: верхняя (с максимумом) и нижняя (монотонная), которые соединяются при некоторой плотности. Верхняя ветвь имеет свой обычный смысл расслаивания пара и жидкости – увеличение температуры увеличивает энтропию в энергии Гельмгольца системы. Нижняя ветвь, тем не менее, остается монотонной и на ней не появляется вторая (нижняя) критическая точка. При $f_1 \longrightarrow 1$ нижняя ветвь "опускается" на ось абсцисс и кривая сосуществования переходит в обычную диаграмму для однородной поверхности. Природа нижней ветви, по-видимому, связана с преобладанием при низких температурах влияния неоднородности поверхности над вкладом латеральных взаимодействий.

Более сложный пример связан с вопросом о наличии критической точки для атомов аргона на

поверхности рутила. Построенная поверхность рутила, исследованная в работе [17], содержит большое число разных типов центров, функция распределения которых имеет вид, показанный на рис. 4а. Данная функция распределения получена из экспериментальных данных по теплотам адсорбции атомов аргона [36]. Характерной ее особенностью является то, что, несмотря на хаотическую процедуру генерации данной поверхности, строение поверхности оказалось частично коррелированным (т.е. нестрого хаотической). В результате расчета в КХП оказалось возможным найти критическую точку (рис. 4б) в диапазоне заполнений θ от 0.52 до 0.92. Однако, критическая температура более чем в три раза меньше по сравнению с критической температурой на однородной поверхности. Напомним, что в однородной системе температура кристаллизации составляет ~$0.55T_c$ (т.е. при температуре в два раза ниже критической). Если полагать, что данное отношение сохраняется, по крайней мере, как первое приближение, и для неоднородных систем, то обнаруженное сильное понижение критической точки следует считать как признак выхода за область физически допустимых значений температур. Поэтому данный результат следует рассматривать как отсутствие фазового перехода и критической точки даже на частично хаотической поверхности.

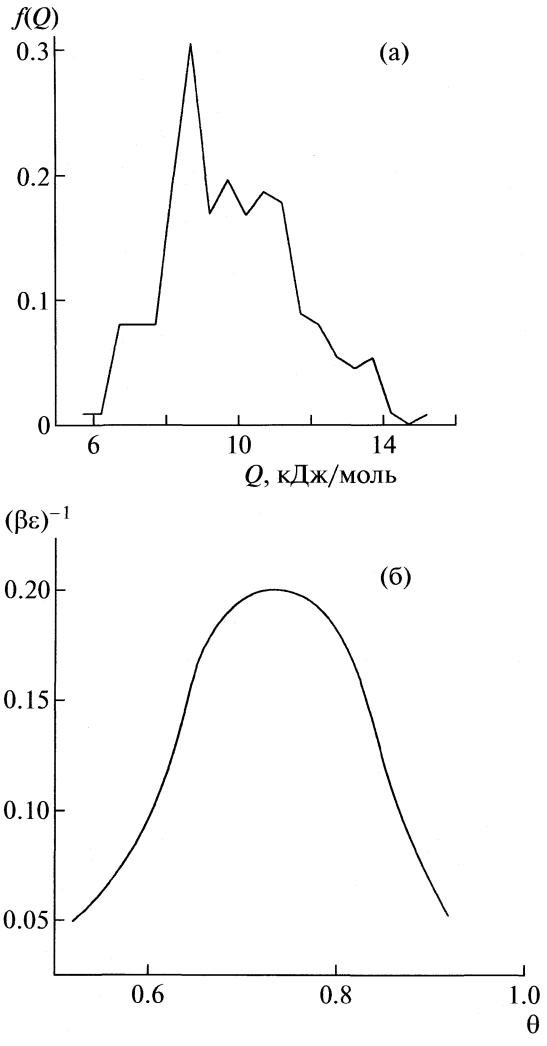


Рис. 4. Функция распределения энергии связи атомов аргона на частично хаотической поверхности рутила (а), Q – энергия связи Ar – рутил (точность расчета этой функции $\Delta Q = 0.25$ кДж/моль) [17]. Фазовая диаграмма системы аргон – рутил, рассчитанная в КХП (б).

Пористые системы

Важным примером неоднородных систем являются пористые системы. Явление конденсации адсорбата в порах играет важную роль в интерпретации экспериментальных данных по физической адсорбции. Физическим фактором, отвечающим за пространственную неоднородность распределения молекул, служит поверхностный потенциал стенок пор. Без явного учета роли структуры порового пространства практически невозможно использование адсорбционных методов для исследования текстуры дисперсных и пористых материалов, зависящей не только от химической природы этих тел, но и от степени развитости их поверхности и структуры пор [37–41]. Реальные дисперсные фазы обладают сложной нерегулярной структурой, влияющей на характер локального распределения фаз. Естественно, что понятие конденсация молекул связывается с существованием фазового перехода первого рода и критической точки, которые реализуются в порах с характерным размером от 2 до 50 нм [42].

В работах [43, 44] молекулярная теория адсорбции распространена на пористые системы с целью построения уравнений для самосогласованного расчета равновесных и динамических характеристик. Уравнения равновесного распределения молекул также описываются уравнениями (2). Природу рассматриваемого пористого тела отражают функции, описывающие распределение адсорбционных центров. Любая пора ограничена стенками, которые могут считаться однородными или неоднородными.

Поверхностный потенциал стенок направлен по нормали к поверхности стенки, что создает неоднородность вдоль нормали. Потенциал быстро спадает и значительная часть объема поры находится вне прямого действия поверхностного потенциала. Тем не менее, потенциал стенок оказывает влияние на условия конденсации, так как конденсация есть кооперативный процесс, реализуемый на расстояниях превышающих размер молекул. Впервые на это было обращено внимание в работе [45] для щелевидных пор, когда понижение критической температуры $T_c(H)$ с ро-

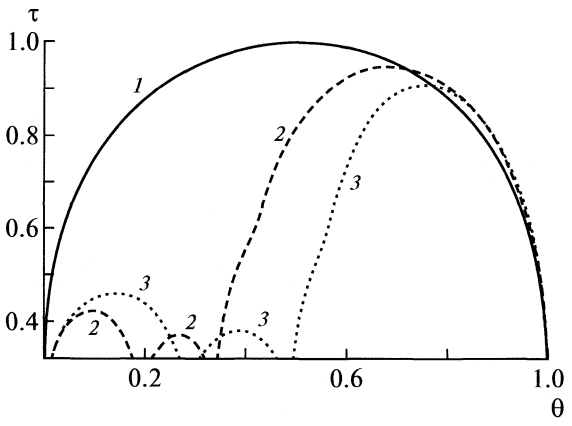


Рис. 5. Фазовые диаграммы для изолированных цилиндров разного размера (кривая *1* – объемная фаза [18]): $D/\lambda = 20$ (*2*), 14 (*3*).

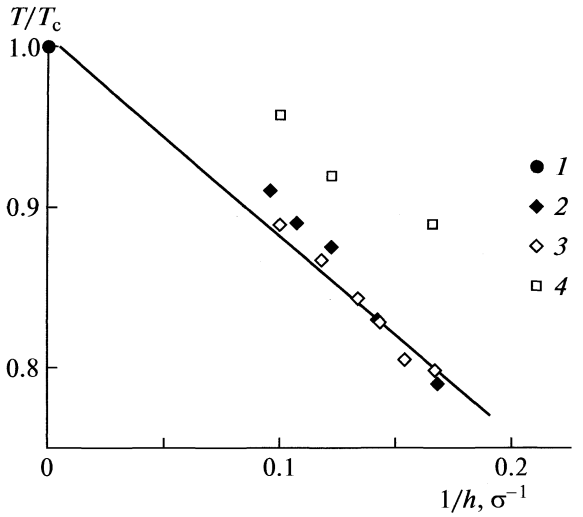


Рис. 6. Расчет критических точек метана в порах углерода разной ширины $h = 11\lambda$ (*2*), 9λ (3) 7λ (*4*) (точки – расчет методом Монте-Карло) [20]; *1* – критическая точка, *2* – Монте-Карло (сильная адсорбция), *3* – модель решеточного газа, *4* – Монте-Карло (слабая адсорбция); h – ширина поры, измеренная в диаметрах твердой сферы молекул σ.

стом ширины поры H аппроксимировали в виде скейлинговой зависимости:

$$\Delta\tau(H) = (T_c - T_c(H))/T_c = \text{const}/(1 + H)^2,$$

где T_c – критическая температура в объемной фазе. Расчет [45] был выполнен в ПСП для сильной и слабой связи молекул со стенками поры. Аналогичную зависимость построили в работе [46] для критической температуры флюида в цилиндрическом канале $\Delta\tau(D) = (T_c - T_c(D))/T_c = \text{const}/D$, на основе расчетов методом функционала плотности.

Однако более поздние исследования показали, что обсуждаемые зависимости относятся только к так называемому центральному куполу. В общем случае в порах реализуются несколько куполов, каждый из которых отражает фазовый переход со своей критической точкой, относящийся к определенной части внутрипорового пространства [18, 44]. На рис. 5 показаны полные фазовые диаграммы для двух цилиндрических каналов с диаметрами $D = 14$ и 20 λ, здесь $\tau = T_c(D)/T_c$. Для сравнения приведена кривая *1*, относящаяся к фазовой диаграмме в объемной фазе. Для каждого канала видно три купола со своими паровыми и жидкостными ветвями и критическими точками. При малых заполнениях купол относится к поверхностному монослою. Второй купол относится к заполнению второго монослоя, а третий купол – к оставшейся центральной части объема поры [18]. Именно этот купол обсуждается при всех задачах адсорбционной порометрии [47]. Приповерхностные купола значительно ниже по высоте, поэтому их сложно наблюдать экспериментально.

На рис. 6 представлены зависимости критических точек метана в поре графита, рассчитанные методами МРГ и Монте-Карло [20]. Видно, что оба метода дают близкие результаты и удовлетворяют указанным выше скейлинговым зависимостям.

Значительно сложнее поведение критических параметров в случае неоднородных стенок пор [48]. В [48] рассмотрены примеры химической неоднородности плоских стенок, состоящих из атомов двух сортов, и примеры структурной неоднородности (стенки, содержащие моноатомные ступени и "столбики").

Щелевидная пора шириной к (в единицах монослоев) имеет зеркально симметричные стенки с заданным составом и строением поверхности. Тогда молекула газа, находящаяся в слое k, $1 \le k \le \le \kappa$, взаимодействует с двумя стенками поры. Учитывались тип центра на поверхности стенок и расстояние от данного монослоя до поверхности (детали в работе [48]), что отражает потенциал типа Ми (4–10) [13, 14]. Кроме притяжения со стороны стенок, молекула также испытывает влияние взаимодействия со стороны других молекул, находящихся внутри поры. Расчет латерального взаимодействия между молекулами выполнен в КХП.

На рис. 7а показано поперечное сечение щелевидной поры с плоскими однородными стенками. Каждая клетка представляет собой узел, а число внутри клетки – тип узла. Меняя типы адцентров в поверхностном слое стенки, меняем число типов центров в первом поверхностном слое флюида – их число зависит от числа типов адцентров. В расчете состав и строение поверхности стенки для $t = 2$ варьировалось, как на рис. 1. Путем соответствующего присвоения типов уз-

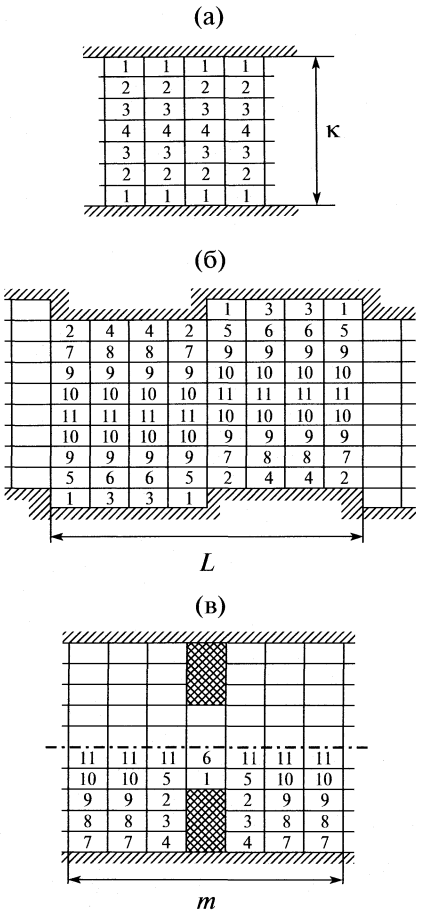


Рис. 7. Схемы пор с плоскими однородными (а), ступенчатыми (б) и столбчатыми (в) стенками [48].

лам легко можно выделить структурные неоднородности на поверхности. На рис. 7б показано поперечное сечение поры, содержащей моноатомную ступень ширины L, направленную перпендикулярно плоскости рисунка. В этом примере первый тип был присвоен узлам, находящимся у основания ступени, второй тип – узлам на краю террасы, третий тип – узлам, расположенным между узлами первого типа, четвертый тип – узлам, расположенным между узлами второго типа, и т.д. (см. рис. 1б). Схема идентификации узлов для стенок, содержащих один "столбик" на площадке $m \times m$ и показана на рис. 7в: первый и второй типы относятся к узлам у вершины "столбика", третий тип – к узлам на центральной части "столбика", четвертый – к узлам у основания "столбика" и т.д.

Рис. 8 иллюстрирует сдвиг критической температуры (T_{pc}/T_c) (кривые *1–8*) и давления (P_{pc}/P_c) (кривые *9–15*) в зависимости от ширины поры. Кривые (*1–3*) и (*9–11*) относятся к плоским однородным стенкам. Они демонстрируют влияние потенциала поверхности на критические значения температуры и давления для молекулярных параметров: $Q_1 = 0$ (*1*, *9*) – отсутствие притяжения к стенке, и 16.8 (*2*, *10*) – сильное притяжение к стенке; $n = 3$ (*1*, *2*, *9*, *10*) для $Q_1 = Q_1' k^n$, k – номер монослоя. Для кривых (*3*, *11*) принято $Q_1 = 16.8$ и другие $Q_k > 1 = 0$. Здесь и ниже все энергии Q_q даны в кДж/моль; отсутствующие значения Q_q равны нулю. Чем больше область действия потенциала стенка – молекула (кривые *2* и *3*), тем больше

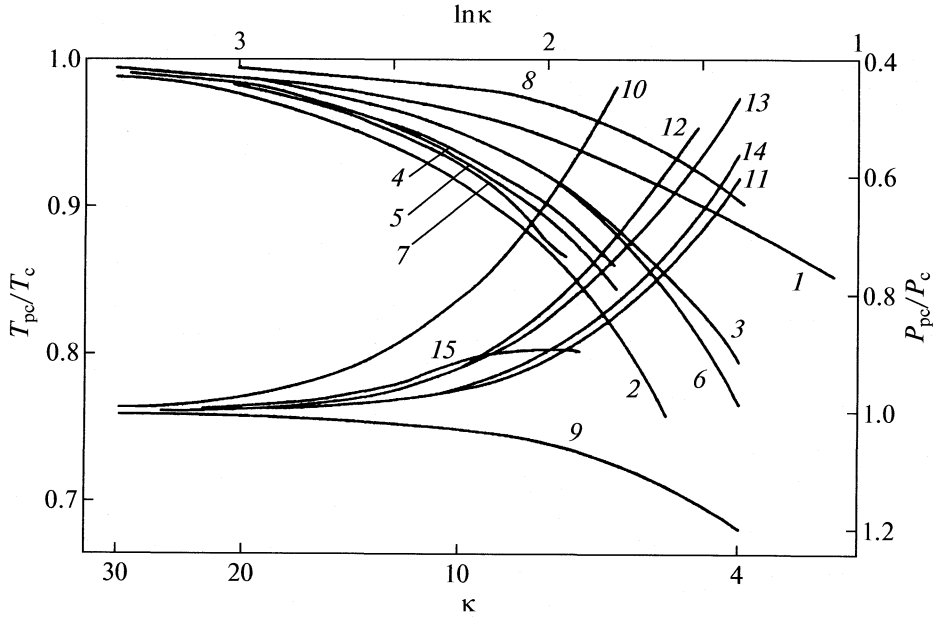


Рис. 8. Критические температуры (*1–8*) и давления (*9–15*) в щелевидных порах с разными типами стенок [48]. Пояснения в тексте.

отклонение от объемной фазы. Аналогично влияет энергия притяжения молекул к стенке (кривые *2* и *1*).

Влияние топографии химически неоднородных плоских поверхностей показано на примере кривых *4*, *5* и *12*, *13* при $f_1 = 0.5$: для пятнистого (*4*, *12*) и регулярного (*5*, *13*) расположений адцентров двух типов. Несмотря на плоскую поверхность и равенство адцентров обоего типа, разные способы расположения двух типов центров дают разные зависимости T_{pc}/T_c от ширины поры. Отличие в критических параметрах для регулярных (кривые *5*, *13*) и пятнистых (кривые *4*, *12*) поверхностей стенок сохраняется до $\kappa = 10$.

Кривые *6*, *14* относятся к ступенчатым стенкам с молекулярными параметрами равными $Q_1 = 21$, $Q_2 = 4.2$, $Q_3 = Q_4 = (Q_1 + Q_2)/2$, $L = 10$. Кривая *6* близка к кривой *3*, хотя структурная неоднородность для ступенчатой поверхности значительно больше влияет на энергетику приповерхностной области, чем резкое изменение поверхностного потенциала для плоской однородной поверхности.

Кривые *7*, *15* относятся к столбчатым стенкам с молекулярными параметрами равными $Q_1 = Q_2 = 21$, $Q_3 = Q_4 = 8.4$, что отвечает притяжению столбиков более сильное, чем притяжение плоских участков (здесь $m = 7$). Кривая *8* показана для сравнения. Она отвечает расчету работы [45] для плоских, однородных и непритягивающихся стенок в ПСП; объемные критические параметры для этой кривой даны выше ($\theta_c = 0.5$, $\beta\varepsilon = 4/z$).

Все кривые T_{pc}/T_c асимптотически приближаются к единице при увеличении ширины поры κ, однако на скорость приближения влияют характер стенок и потенциал взаимодействия флюид – стенка. Отличия от объемных свойств при одинаковом κ возрастают при увеличении степени притяжения стенок (кривые *1*, *2* и *9*, *10*) и при увеличении неоднородности.

Следует отметить, что во всех вариантах молекулярных параметров критическая температура в поре всегда уменьшается с уменьшением размера поры. Для критического давления отношение P_{pc}/P_c также уменьшается в случае притяжения между стенкой и молекулами, но оно увеличивается в отсутствие притяжения стенка – молекула (кривая *9*).

Анализ кривых на рис. 8 показывает, что неоднородные свойства стенок пор могут существенно влиять на критические свойства флюидов. В большинстве случаев, эти свойства оказываются более чувствительными, чем изотермы сорбции [48]. Влияние неоднородности стенок на критические свойства может распространяться до $\kappa = 10$, в то время как действие неоднородностей стенок на изотермы адсорбции является заметным только в первых двух приповерхностных слоях. Это было продемонстрировано на примере регулярных и пятнистых поверхностей (кривые *4*, *5*), а также на примере ступенчатых стенок (кривая *6*). Поэтому при анализе критических характеристик, так же как и при анализе изотерм сорбции, необходимо учитывать неоднородные свойства стенок микро- и мезопор.

Сложные пористые системы

В работах [43, 44] предложен подход для описания надмолекулярного уровня сложных пористых систем с помощью участков пор дисперсного тела некоторого характерного размера $L > \lambda$, где λ – величина линейного размера, связанного с диаметром адсорбата сферической формы. Ограничимся рассмотрением одного надмолекулярного уровня – уровня зерна адсорбента или катализатора [49, 50]. Учет более высоких надмолекулярных уровней включает в себя широкие транспортные поры, которые многократно превосходят молекулярный масштаб. Масштаб L относится к надмолекулярному уровню, а масштаб λ – к молекулярному уровню. При построении выражений для надмолекулярных равновесных распределений адсорбата также использована МРГ [43, 44].

Надмолекулярный уровень включает в себя участки пористого тела с характерным размером H определенной геометрии (щелевидные, цилиндрические и сферические), где H – ширина для щелей или диаметр для сфер и цилиндров, либо элементарные объемы структуры твердого тела в случае глобулярных систем, задаваемые через размеры глобул. В общем случае $H \le L$. При $H = L$ пора занимает весь рассматриваемый участок. При $H = 0$ пора отсутствует, что позволяет отразить наличие тупиковых пор, соседствующих с данным участком q.

Надмолекулярная структура задается функциями распределений F_q, характеризующими долю участков типа q, и F_{qp} – характеризующими вероятность нахождения рядом с участком типа q участка типа p, $\Sigma_p F_{qp} = F_q$, $1 \le q, p \le T_p$, где T_p – число типов рассматриваемых участков пористого тела. Введем также функцию H_{qp} – условную вероятность нахождения участка поры типа p около участка поры типа q (в некотором выбранном направлении), $F_{qp} = F_q H_{qp}$, причем $\Sigma_p H_{qp} = 1$. Функция H_{qp} учитывает связанность разных типов участков пор на надмолекулярном уровне. Она позволяет взвешивать вероятности реализаций последовательностей конкретных типов пор с помощью парных функций распределений, которые являются известными аналогами парных функций распределений на молекулярном уровне, в том числе, и аналогами радиальных парных функций в рентгеноструктурном анализе. Функция H_{qp} является полным аналогом функций t_{qp}

для ближайших узлов неоднородной системы на молекулярном уровне [43, 44], определяющих условную вероятность нахождения узла типа p рядом с узлом типа q.

Важную роль в анализе фазовых диаграмм и критических условий играет учет локальной структуры. На рис. 9 приведены два модельных примера описания фазовых диаграмм в системах из изолированных цилиндрических пор. На рис. 9а показаны диаграммы с усредненными параметрами гауссовских функций распределений для системы цилиндров от 8 до 20λ, которые имеют одинаковую полуширину, равную 4λ, но разные значения максимумов, равных 20 (*2*), 14 (*3*), 8λ (*4*). Для сравнения показаны объемная диаграмма (кривая *1*) и равномерная функция распределения по всем 13 диаметрам цилиндрических пор (кривая *5*) – вклад каждой поры равен 1/13 [18]. Для всех кривых *2* – *5* имеется по три купола, природа которых аналогична природе куполов на рис. 5. Такой упрощенный способ описания меняет только критические параметры куполов, но пренебрегает учетом молекулярных отличий в порах разного диаметра.

Диаграммы на рис. 9б отражают специфику каждой цилиндрической поры в системе Ar–SiO_2, состоящую из четырех пор. Эта специфика проявляется в энергиях связи молекулы со стенками разной кривизны и в доле объема центральной части поры, хотя каждая пора в отдельности имеет вид подобный диаграммам на рис. 5. Использована равномерная функция распределения для вклада каждой из пор. В результате, отчетливо виден вклад каждой поры, которая заполняется при своем собственном давлении насыщенного пара, вместо усредненного давления насыщенного пара на рис. 9а. Полная диаграмма состоит из 12 куполов, которые перенумерованы на рис. 9б [51]. Точечная линия отвечает диаграмме, построенной без учета влияния размера пор на условия конденсация в приповерхностных и центральных слоях в разных порах. Следует отметить, что критические температуры для приповерхностных слоев меняются относительно слабо, тогда как для центральных куполов их изменения значительны. Еще более существенны изменения критических плотностей. Важную роль играют искривления формы куполов, которые отражают эффекты одновременного заполнения разных пор (в отличие от традиционного предположения о независимости заполнения каждой поры из-за различий в диаметрах).

Таким образом, корректный учет структуры пористых тел играет важную роль в расчете фазовых диаграмм и критических точек. Не учет особенностей каждой из пор сложной системы может влиять на число критических точек и на значения их критических параметров.

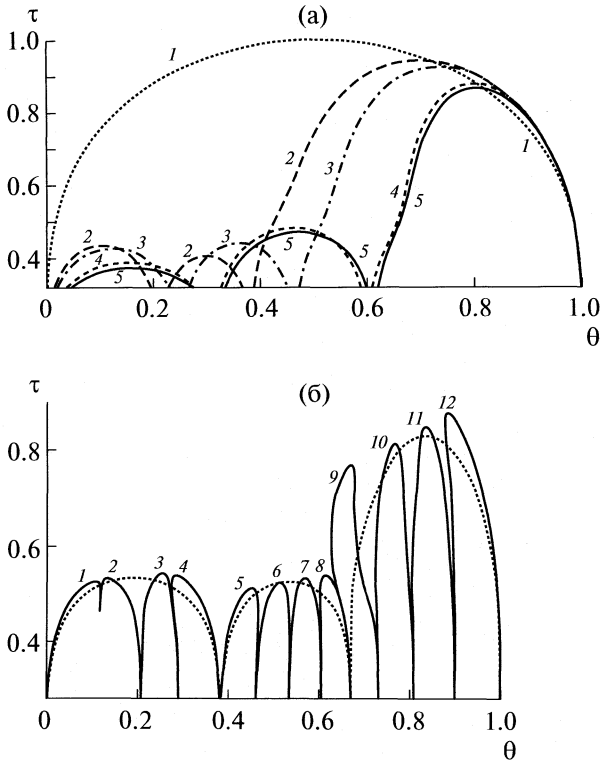


Рис. 9. Фазовые диаграммы пористых систем. Системы из цилиндрических пор (а) со взвешенными вкладами: гауссовская функция распределения F_q с полушириной σ = 4λ и максимумом $D_m/\lambda = 20$ (*2*), 14 (*3*), 8 (*4*); *5* – однородное распределение с $F_q = 1/13$. Кривая *1* – объемная фаза [18]. Фазовые диаграммы для пористых систем типа Ar–SiO_2 (б), состоящих из четырех изолированных цилиндров с диаметрами $D_c/\lambda =$ = 8, 9, 10, 11. Точечная линия на поле (а) отвечает диаграмме, построенной без учета влияния размера пор на условия конденсации в приповерхностных и центральных слоях. Числа – номера куполов [51].

Аналогичные выводы следуют и для неоднородных поверхностей. Совместный учет и неоднородности поверхности, и взаимодействия адатомов оказывают сильное влияния на характер изотерм адсорбции и двумерной конденсации. Одной из главных особенностей их совместного влияния является возможность реализации нескольких фазовых переходов в пределах монослойного заполнения поверхности. Число фазовых переходов и значения критических параметров оказываются чувствительными к составу и строению поверхности.

Развитая теория дает возможность количественного описания фазовых переходов на разных гранях, различающихся значениями чисел ближайших соседей z; и параметрами взаимодействий ε_{qp}. Множественность фазовых переходов сохраняется при заметном отклонении от "изолированности" однородных областей. В этом плане вклад границ однородных областей может суще-

ственно изменить критическую температуру. Кроме числа фазовых переходов важными характеристиками являются сами критические параметры, которые зависят от свойств поверхности и, следовательно, зависят от методик ее приготовления. Поэтому экспериментальное определение критических параметров может давать, по-видимому, достаточно надежную количественную оценку состояния поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Менделеев Д.И.* Сочинения. Л.; М.: Изд-во АН СССР, 1947. Т. 5. С. 8.
2. *Менделеев Д.И.* Горный журнал. 1860. С. 365. Химический журнал Н.Соколова и А. Энгельгарда. 1860. Т. 3. С. 81.
3. *Mendeleev D.* // Poggendorfs Annalen der Physik and der Chemie. B.XXI. 1870. № 9. S. 618. (*Менделеев Д.И.* Сочинения. Л.; М.: Изд-во АН СССР, 1947. Т. 5. С. 107.)
4. *Ландау Л.Л., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. С. 316.
5. *Кричевский И.Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М.-Л.: Госхимиздат, 1952.
6. *Вильсон К., Когут Дж.* Ренормализационная группа и е-разложение. М.: Мир, 1975.
7. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982.
8. *Де-Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
9. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 271 с.
10. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука. 1982.
11. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 10. С. 1805.
12. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процесов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
13. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
14. *Steele W.A.* The Interactions of Gases with Solid Surfaces. N.Y.: Pergamon, 1974.
15. *Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
16. *Товбин Ю.К., Вотяков Е.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1885.
17. *Гвоздев В.В., Товбин Ю.К.* // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 6. С. 1109.
18. *Еремич Д.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 720.
19. *Votyakov E.V., Tovbin Yu.K., MacElroy J.M.D., Roche A.* // Langmuir. 1999. V. 15. P. 5713.
20. *Вишняков А.М., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. V. 74. P. 501.
21. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1998. V. 72. P. 2254.
22. *Fowler R.H., Guggenhein E.A.* Statistical Thermodynamics, Cambridge: Univer. Press, 1939.
23. *Hill T.L.* Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw-Hill Book Comp. Inc., 1956.
24. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
25. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Изд-во МГУ, 1991. 376 с.
26. *Товбин Ю.К.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 3. С. 679.
27. *Langmuir I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1918. V. 40. P. 1361.
28. *Ross S., Olivier J.P.* On Physical Adsorption. N.Y.: Wiley Interscience, 1964.
29. *Matecki M., Thomy A., Duval X.* // Surface Sci. 1978. V. 75. P. 142.
30. *Tovbin Yu.K., Votyakov E.V.* // Physics of Low-Dimensional Structures. 1995. V. 10/11. P. 105.
31. *Hill T.L.* // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 762.
32. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир. 1973.
33. *Ма Ш.* Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980.
34. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 391.
35. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1990, Т. 64. № 4. С. 865.
36. *Drain L.E., Morrison J.A.* // Trans. Faraday Soc. 1952. V. 48. P. 316. 840.
37. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
38. *Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич В.Р., Чирков Ю.Г.* Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971. 362 с.
39. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
40. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных пористых материалов, Новосибирк: Наука ИК СО РАН, 1999.
41. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
42. *Дубинин М.М.* // Успехи химии. 1955. Т. 24. С. 3.
43. *Товбин Ю.К.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 4. С. 827.
44. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1839.
45. *Nakanishi H., Fisher M.E.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 3279.
46. *Evans R., Marconi U.* // Ibid. 1986. V. 84. P. 2376.
47. *Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д.* Порометрия. Л.: Химия, 1988.
48. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 287.
49. *Ruckenstein E., Vaidyanathan A.S., Youngquist G.R.* // Chem. Eng. Sci. 1971. V. 26. P. 1305.
50. *Мамлеев В.Ш., Золотарев П.П., Гладышев П.П.* Неоднородность сорбентов. Алма-Ата: Наука, 1989. 287 с.
51. *Товбин Ю.К., Еремич Д.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 11. С. 2208.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1843–1846

К 175-ЛЕТИЮ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

УДК 541.1

СОВРЕМЕННОЕ РАЗВИТИЕ ГИДРАТНОЙ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ МЕНДЕЛЕЕВА

© 2009 г. Ю. А. Ершов

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова
E-mail: ershov@bmstu.ru

Поступила в редакцию 13.01.2009 г.

Проанализирована связь гидратной теории растворов Менделеева с последующими исследованиями в этой области.

В проекте ТВ 2008 г. "Имя Россия" Д.И. Менделееву (1834–1907 гг.) отдано 306500 голосов из 4.5 млн. В этом проекте он охарактеризован как гениальный энциклопедист: химик, физик, экономист, технолог, геолог, метеоролог, воздухоплаватель, педагог. В минуты отдыха умел и обожал делать чемоданы. Все это справедливо, но в среде специалистов физикохимиков имя Д.И. Менделеева стало реже упоминаться в ряду имен основоположников физико-химических методов исследования вещества, таких как Г. Кирхгоф, Ф. Рауль, Э. Бекман, Я. Вант-Гофф, С. Аррениус, В. Оствальд (даже несмотря на использование уравнения Менделеева–Клапейрона в соответствующих исследованиях).

Общеизвестным фактом научной деятельности Д.И. Менделеева является открытие (1869 г.) одного из важнейших законов природы – закона периодичности свойств химических элементов. К этому времени были получены сотни разнообразных веществ, изучены тысячи химических реакций. Но весь этот громадный объем информации был малоупорядочен. Химики плохо умели предсказывать возможные реакции и их направление, особенно когда это касалось новых веществ.

Д.И. Менделеев, расставил простые вещества по их массам и, анализируя их наиболее существенные реакции, продемонстрировал систематическую повторяемость химических и физических свойств по мере увеличения атомной массы. Все известные в то время простые вещества (тогда их было 63) он представил в виде таблицы. В столбцах расположились группы сходных по свойствам простых веществ, составляющих базу химических элементов Вселенной. Так была создана Периодическая система элементов, ставшая не только апофеозом развития атомистических представлений со времен древних эллинов, но и ярким примером действия всеобщего эволюционного закона развития по "диалектической спирали".

На основе системы Менделеева можно предсказывать химическое поведение простых веществ в различных условиях. Даже в такой сложной науке, как биохимия, Периодическая система позволяет эффективно прогнозировать биологическую активность необходимых для жизни микроэлементов и токсичность неорганических веществ.

Долгое время периодический закон элементов считался эмпирическим, сформулированным на основе обобщения экспериментальных данных о физических и химических свойствах элементов и их соединений. Несмотря на это, периодический закон послужил одной из предпосылок создания квантовой механики. Лишь спустя полвека этот закон получил теоретическое обоснование именно в рамках квантово-механической теории. Оказалось, что Периодическая система Менделеева предвосхитила закон изменения свойств элементов в зависимости от заряда их атомных ядер.

Ход познания свойств элементов и веществ схематически можно изобразить в виде цепочки: *экспериментальные физические и химические свойства различных веществ* ⟶ *атомная теория строения вещества* ⟶ *периодический закон* ⟶ ⟶ *прогноз свойств новых веществ* ⟶ *синтез новых веществ*. Д.И. Менделеев со студенческих лет шел по этой цепочке. Его учителями были крупнейшие специалисты в своих областях науки: химик А.А. Воскресенский, физик Э.Х. Ленц, математик Н.В. Остроградский. Именно на основе этих наук строится современная физическая химия.

Еще студентом Д.И. Менделеев опубликовал (1854 г.) свои результаты по химическому анализу минералов Финляндии. Его магистерская диссертация "Об удельных объемах" (1855 г.) посвящена взаимосвязи изоморфизма кристаллических веществ с их элементным составом [1]. При этом вывод соответствующих закономерностей он основал на сравнении удельных объемов эквивалентов (паев) элементов. 1861–65 гг. посвящены изучению органической химии (издан учебник о свойствах и

реакциях "углеродистых" соединений) и исследованиям физико-химических свойств растворов.

В 1865 г. Д.И. Менделеев написал кандидатскую диссертацию "О соединении спирта с водой" [1]. В диссертации он, как всегда, детально анализирует большой объем научных публикаций того времени. Экспериментально изучена зависимость удельных объемов водно-спиртовых растворов от их состава, сформулированы и защищены положения химической теории растворов. Лишь спустя 4 года Д.И. Менделеев опубликовал "Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве" – первый вариант Периодической системы элементов [1].

В кандидатской диссертации Д.И. Менделеев изложил гидратную теорию растворов, в основе которой лежит представление об определяющей роли сольватации при растворении веществ. Двадцать лет спустя [2] он пишет: «...предмет этот меня глубоко занимает и во мне растет убеждение, что для понимания растворов следует преимущественно и точно изучить их удельный вес, как наиболее легко измеряемое механическое свойство, притом именно со стороны дифференциальной, т. е. следует изучить изменение удельного веса с переменою содержания. Заметив ныне, при таком способе исследования растворов, "особые точки", разрывы и влияние произведения масс, характерные для определенных атомных соединений, я укрепил в себе представление о природе растворов, сводящее их к обычным случаям химического взаимодействия и к определенным, атомным соединениям, подобным – быть может тождественным – с соединениями, содержащими кристаллизационную воду, и в этом вижу главный вывод моего исследования. Но до теории растворов еще далеко. Надобно испытывать разные гипотезы, и моя есть одна из возможных, кажущаяся ныне для меня наиболее способною удовлетворить существующему запасу данных».

Развитие теории растворов спустя 150 лет показывает глубину идей великого ученого. Очевидно также, что до законченной теории растворов пока далеко, как это следует из большого числа публикаций по данной тематике.

Теория растворов является важнейшей составной частью современной физической химии. Систематическое изучение растворов начинается с 18 века, когда были проведены исследования водно-спиртовых (Р. Реомюр) и солевых растворов (Г. Бургаве). На основе этих исследований была выдвинута гипотеза, согласно которой при растворении растворитель образует соединение с растворяемым веществом.

С начала 19 века обсуждались две модели растворов: К. Бертолле рассматривал растворы как нестехиометрические соединения (химическая теория). Й. Берцелиус полагал, что растворы – смеси, между компонентами которых не действуют силы химического сродства (физическая теория), так как они не подчиняются закону постоянства состава. Эти теории существовали параллельно, поскольку для разных растворов постоянно накапливались экспериментальные данные в пользу и той, и другой модели.

Д.И. Менделеев рассматривал растворы как химические соединения, исходя из тепловых и объемных эффектов смешения, а также данных по образованию соединений растворителя с растворенным веществом в жидком и в кристаллическом состояниях. Следует подчеркнуть, что особое внимание при анализе свойств растворов он уделял термодинамическим характеристикам процессов растворения. Важным обобщением в этом направлении стали работы по фазовым равновесиям Дж.В. Гиббса [3].

Согласно Менделееву, образование раствора обусловлено взаимодействием между частицами всех составляющих веществ. При этом в понятие "взаимодействие" он вкладывает широкое содержание: "... в растворах действующая сила, связь производящая, бывает различного напряжения", и подчеркивает, что "определенные химические соединения составляют только частный случай неопределенных химических соединений". Отсюда следует вывод, что "только в ... различной степени прочности и должно видеть различия между растворами в собственном смысле и другими видами химических соединений".

Таким образом, Менделеев предсказал будущие открытия различных, известных теперь взаимодействий – от прочных ковалентных и донорно-акцепторных связей атомов в молекулах и координационных соединениях до слабых поляризационных и дисперсионных сил в растворах неполярных веществ. Или в современной терминологии: в основе химической теории растворов Менделеева лежит представление об определяющей роли сольватации растворяемых веществ. Менделеев считал, что при растворении могут иметь место различные химические взаимодействия: образование соединений разной степени устойчивости, реакции замещения или разложения составляющих веществ, реакции разложения растворяемых веществ растворителем. Это соответствует современным представлениям.

Важным достижением физической теории растворов были работы Я. Вант-Гоффа (1886–1887 гг.) по осмотическим свойствам. Эти работы легли в основу различных методик определения молекулярной массы веществ. Такие методики в различных модификациях применяются и в современных химических лабораториях.

Еще одно достижение физической теории растворов – теория электролитической диссоциации С. Аррениуса (1887 г.). В частности, он показал, что изотонический коэффициент, введенный Вант-Гоффом для растворов солей, равен числу

ионов, на которые диссоциируют молекулы солей в растворе. Последующие исследования С. Аррениуса, В. Оствальда, В. Нернста и других учёных существенно увеличили число экспериментальных фактов, согласующихся с теорией Аррениуса. Дальнейшее развитие физической химии показало, что физическая теория растворов удовлетворительно описывает лишь отдельные классы растворов. В настоящее время очевидно, что физическая и химическая теории дополняют друг друга, демонстрируя многообразие свойств таких сложных объектов природы, как растворы.

Интенсивное развитие химических технологий в 20 веке стимулировало физико-химические исследования свойств и состава не только водных, но и различных неводных растворов. Вопрос о свойствах и природе растворов становится актуальным. Эти тенденции наглядно прослеживаются по отечественным и зарубежным публикациям последних десятилетий.

Теория растворов к настоящему времени разрослась настолько, что отдельные ее разделы приобрели самостоятельное значение. Особенно это относится к теории водных растворов электролитов, которой посвящена монография Харнеда и Оуэна [4]. Книга этих ведущих ученых является фундаментальной работой, освещающей состояние физической теории растворов электролитов к середине прошлого столетия. В этой книге детально изложены различные теории междуионного взаимодействия и принципиальные основы экспериментальных методов исследования растворов электролитов. Дан подробный обзор термодинамических свойств растворов конкретных веществ (1,1-валентных и поливалентных электролитов, смесей сильных электролитов). Анализируются данные по константам диссоциации слабых электролитов. Между тем, в развитие идей Д.И. Менделеева в дальнейшем стоило бы детальнее исследовать характер межмолекулярных взаимодействий в сольватных оболочках катионов и анионов в растворах электролитов.

Физической теории неводных растворов электролитов посвящен обширный цикл работ харьковской школы Н.А. Измайлова, обобщенной в монографии [5]. Особое внимание в этих работах, как и в трудах Д.И. Менделеева, уделялось механизмам сольватации, экспериментальному определению и расчетам энергии сольватации [6–8], влиянию растворителя на термодинамические и кинетические характеристики растворенного вещества [9, 10].

Однако, хотя физическая теория хорошо описывает поведение растворов электролитов, различные попытки применить физические теории к растворам неэлектролитов оказались малопродуктивными. В связи с этим, наряду с физическими теориями, со времен Д.И. Менделеева до настоящего времени, в развитие его химической теории, разрабатываются различные модели молекулярных взаимодействий в растворах.

Следует отметить большую работу по молекулярным теориям растворов ленинградской школы Б.П. Никольского [11] и московской школы М.В. Шахпаронова [12, 13]. В ленинградской школе получила развитие молекулярно-статистическая теория ассоциированных растворов, завершена формулировка дырочной квазихимической модели флюидной фазы, на ее основе построено уравнение состояния, которое позволяет проводить расчеты фазовых равновесий и термодинамических свойств флюидных систем в широком интервале условий. Развиты методы компьютерного моделирования свойств флюидов, предложены новые способы описания сольватационных процессов. Разработаны термодинамические модели для описания и прогнозирования фазового поведения мицеллярных растворов поверхностно-активных веществ и систем с другими формами молекулярной агрегации.

Развитие работ московской школы в последнее время идет в направлении изучения молекулярной структуры и диэлектрических свойств ассоциированных жидкостей. Разработана модель гребенчатой ассоциации с ответвлениями произвольной длины [14], а также расчетная модель влияния высоких давлений на образование гидратов [15]. Разработаны основы супрамолекулярной химии и молекулярной теории явлений самоорганизации жидких растворов. Развиты новые методы изучения структуры жидких систем в нанодиапазоне межчастичных расстояний, впервые выявлены и изучены агрегаты в жидкостях с дальними корреляциями молекул за пределами ближайших координационных сфер.

Представление Менделеева о сольватах, как соединениях разной степени устойчивости получило развитие в термодинамике молекулярных частиц [16]. Молекулярные частицы определяют как супрамолекулярные ансамбли молекул, образование которых записывают в виде химических или квазихимических уравнений. При этом исходят из "гибкой модели", которая определяет состав системы, по крайней мере, на двух уровнях. На первом уровне перечисляются формальные компоненты системы. На втором уровне определяют молекулярные частицы, состоящие из этих компонентов. Может быть определен и третий уровень, на котором рассматривают супрамолекулярные образования, состоящие из частиц предыдущего уровня. Модель называется "гибкой", поскольку перечисляет только химически или стехиометрически значимые молекулярные частицы. Список составляющих частиц может изменяться по мере накопления значимой информации о системе.

Гибкая модель состава позволяет вывести ряд термодинамических соотношений и доказать об-

щие теоремы, сохраняя известный принцип: термодинамические свойства системы не зависят от того, как задается состав – через формальные компоненты или через молекулярные образования. Данный подход используется и в трудах отечественных ученых (например, в работах новосибирских ученых [17]). С позиций этой методологии интересен анализ старой проблемы линейных корреляций между термодинамическими и кинетическими характеристиками в гомологических рядах молекулярных частиц: уравнение Гаммета, закон гомогенного катализа Бренстеда, корреляции скоростей сольволиза.

Развитием представлений Менделеева об определяющей роли сольватации веществ при их растворении является концепция гидрофобной гидратации углеводородов и других соединений в воде [18–20]. Механизм гидрофобной гидратации заключается в том, что молекулы гидрофобных веществ организуют из молекул воды супрамолекулярный агрегат в виде гидратной оболочки–капсулы, как это происходит, например, в случае гидратно капсулируемых молекул антрацена [18]. Гидратная капсула эквивалентна структурной полости с индуцированной внутренней поверхностью, окружающей гидрофобную частицу. Причиной такой индукции являются близкодействующие дисперсионные силы, создающие давление отталкивания в состоянии механического баланса системы, организованной под действием дисперсионных сил притяжения. Появление индуцированных внутренних поверхностей, в свою очередь, обеспечивает термодинамическую движущую силу для кластеризации гидрофобных частиц, присутствующих в воде [18, 19].

Эти выводы, полученные на основе данных оптической спектроскопии, верифицируются на моделях супрамолекулярных агрегатов с применением компьютерного метода молекулярной механики [19, 20]. Несмотря на интенсивное развитие физических и химических теорий растворов за прошедшие полтора века со времен работ Менделеева, эти теории достаточно точно описывают лишь свойства разбавленных и идеальных растворов. Поэтому для расчета и прогнозирования свойств концентрированных и реальных растворов, особенно неводных, широко используется моделирование экспериментальных данных с помощью различных полуэмпирических и регрессионных зависимостей. В качестве примера можно привести работы [21, 22].

Авторы [21–23], исходя из кластерных представлений о сольватных ассоциатах, получают термодинамические уравнения, характеризующие свойства бинарных растворов с различными отклонениями от закона Рауля, связанными с молекулярной ассоциацией и сольватацией одного из компонентов. Эмпирическими параметрами таких моделей являются числа ассоциации в стандартном состоянии. В частности показано, что уравнения модели удовлетворительно описывают влияние состава на давление пара компонентов над бинарными смесями алифатических спиртов и алифатических углеводородов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Менделеев Д.И.* Сочинения, тт. 1–25. Л.; М., 1937–1954.
2. *Менделеев Д.И.* Растворы. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 381.
3. *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
4. *Харнед Г., Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. 629 с.
5. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1959, 958 с.
6. *Измайлов Н.А.* // Журн. физ. химии. 1960 Т. 34. № 11. С. 2414.
7. *Ершов Ю.А., Александров В.В.* // Докл. АН СССР. 1960. Т. 132. С. 1327.
8. *Ершов Ю.А.* // Труды по хим. и хим. технологии. Горьковский гос. ун-т, 1961. Вып. 230. С. 2.
9. *Александров В.В.* Кислотность неводных растворов. Харьков: Вища школа. 1981. 152 с.
10. *Ершов Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1961. Т. 139. С. 922.
11. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 344 с.
12. *Дуров В.А., Шахпаронов М.И.* // Механизмы быстрых процессов в жидкостях (учебное пособие). М.: Высшая школа, 1980. С. 307–340.
13. *Дуров В.А., Шахпаронов М.И.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 12. С. 3086.
14. *Дуров В.А., Артёмов М.Н., Шилов И.Ю.* // Там же. 2005. Т. 79. № 12. С. 2193.
15. *Квон В.Г., Истомин В.А., Дуров В.А. и др.* // Наука и техника в газовой промышленности. 2007, № 4. С. 67.
16. *Grunwald E.* Thermodynamics of Molecular Species. N.Y.: Wiley Intersci., 1997. 323 p.
17. *Белеванцев В.И.* // Неформальные математические модели в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1991. С. 15–25.
18. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Давыдов Е.Я., Ершов Ю.А.* //Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 460.
19. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Давыдов Е.Я., Ершов Ю.А.* // Там же. 2006. Т. 80. № 3. С. 967.
20. *Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Давыдов Е.Я., Ершов Ю.А.* // Там же. 2007. Т. 81. № 12. С. 2119.
21. *Rudakov A.M., Sergievskii V.V., Russ.* J. Phys. Chem. 2001. V. 75. Suppl 1. P. S67.
22. *Рудаков А.М., Сергиевский В.В.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 5. С. 848.
23. *Рудаков А.М., Сергиевский В.В.* // Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Отв. ред. А.Ю. Цивадзе. М.: Изд. ЛКИ, 2008. С. 341–416.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1847–1860

К 175-ЛЕТИЮ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

УДК 541.8

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ЖИДКОСТЯХ (ТЕОРИЯ)

© 2009 г. Г. А. Мартынов

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

E-mail: g2302@migmail.ru

Поступила в редакцию 21.01.2009 г.

Показано, что уравнение Орнштейна–Цернике имеет два решения: одно – классическое (аналитическое), другое – критическое (неаналитическое). Установлено, что первому соответствуют хорошо известные в теории жидкостей уравнения замыкания типа *HNC*, *PY* и т.д.; второе предполагает, что бридж-функционал системы имеет вид суммы $B = B^{rg} + B^{cr}$, где B^{rg} – регулярная (аналитическая) функция плотности и B^{cr} – критическая (неаналитическая) функция. Показано, что классическое решение определяет координаты критической точки, критические амплитуды и другие параметры критических явлений, зависящие от индивидуальных особенностей жидкости; критическое решение определяет критические индексы и уравнения связи между ними. На фазовой плоскости области, в которых реализуются классическое и критическое решения, отделены линиями особых точек, на которых вторые производные давления терпят разрыв.

Настоящая статья посвящена статистической теории критических явлений в жидкостях. Но зачем нужна такая теория? Ведь существующая теория скейлинга (теория масштабирования), казалось бы, решает все проблемы. Во всяком случае, такое мнение, насколько я могу судить, сложилось у большинства исследователей после того, как автору этой теории – Вильсону, – была присуждена Нобелевская премия 1982 года. Такая премия обычно означает, что данная теория внесена в золотой фонд науки и в дальнейшем никаким существенным изменениям не подлежит. Но, как ни странно, с тех пор число публикаций по этому вопросу не только не уменьшилось, а даже увеличилось. Так, например, в обзоре [1], содержится приблизительно 500 (!) ссылок, причем в основном на экспериментальные работы последних лет. Это указывает на то, что интерес к проблеме критических явлений не только не упал, а, наоборот, возрос. Появление же новых экспериментальных данных, безусловно, требует появления новой теории, объясняющей эти данные.

Учитывая вышеизложенное, я начну с рассмотрения вопроса о том, какие эффекты описывает, а какие – не описывает теория скейлинга, и, главное, почему она их не описывает. Затем я перейду к собственно статистической теории критических явлений. Она развита мной в двух статьях [2, 3]. В них приводится детальное решение исходных уравнений. Здесь же я, чтобы не повторяться, попытаюсь сделать упор на физической трактовке полученных в этих статьях результатах и на некоторых новых следствиях этой теории, сохранив при этом тот же порядок изложения, что и в [2, 3].

ТЕОРИЯ СКЕЙЛИНГА

Что описывает теория скейлинга. Теория скейлинга утверждает, что в окрестности критической точки (см. [4]):

1) зависимость термодинамических параметров a от плотности ρ и температуры $\Theta = k_B T$ всегда имеет вид

$$\Delta a = b\Delta x^{\chi}, \qquad (1)$$

где $\Delta a = a - a_c$, $\Delta x = \rho - \rho_c$ или $\Delta x = \Theta - \Theta_c$, ρ_c, Θ_c – координаты критической точки и $\chi = \alpha, \beta, \ldots$ – критические индексы, т.е. некоторые дробные числа;

2) что различные критические индексы связаны между собой соотношениями типа

$$\gamma = \nu(2 - \eta), \quad 3\nu = 2 - \alpha \text{ и т.д.}, \qquad (2)$$

и что

3) критические индексы в (1) и уравнения связи (2) являются универсальными, т.е. не зависящими от природы жидкости.

Фактически этими тремя утверждениями ограничиваются основные результаты теории скейлинга. Все они с неплохой точностью подтверждаются данными эксперимента. Однако полного согласия все-таки нет, поскольку небольшие отклонения от предсказаний теории скейлинга наблюдаются практически всегда.

Что не описывает теория скейлинга. В то же время теория скейлинга

1) не позволяет определять координаты критической точки ρ_c, Θ_c. Поэтому она не может объяснить, почему, например, в гелии критическая

температура равна 5 K, тогда как в воде она равна 650 K;

2) не позволяет рассчитывать критические амплитуды b в формуле (1). Поэтому она не может объяснить, почему критические индексы χ универсальны, тогда как критические амплитуды b у разных жидкостей различны;

3) не дает четкого ответа на то, где пролегает кроссовер, т.е. граница между критической областью и регулярной областью фазовой диаграммы. В частности, она не может объяснить, почему для разных параметров одной и той же жидкости эта граница может иметь разные значения, отличающиеся иногда в десятки раз друг от друга (см. [5]);

4) не делает различия между простыми жидкостями и расплавами металлов, а также между различными растворами как заряженных, так и незаряженных частиц. С точки зрения этой теории все эти системы одинаковы. Поэтому в рамках теории скейлинга невозможно построить теорию, описывающую индивидуальные особенности критических явлений в разных системах.

Помимо этого имеется еще множество более мелких вопросов, на которые теория скейлинга не может дать ответа. Возникает вопрос: почему ее область применимости так ограничена?

Теоретические предпосылки. Чтобы ответить на него, надо обратиться к физическим предпосылкам, лежащим в основе теории скейлинга. Главным постулатом статистической механики Гиббса является утверждение, согласно которому все индивидуальные особенности данного вещества определяются потенциалом взаимодействия частиц $\Phi(r)$ (здесь r – расстояние между частицами). Сколько на свете различных веществ, столько и различных потенциалов. Но теория скейлинга вообще не содержит такого понятия как потенциал взаимодействия. Ее главный результат – установление связи между различными термодинамическими параметрами a (давлением, сжимаемостью, теплоемкостью и т.д.), с одной стороны, и плотностью и температурой ρ, Θ – с другой (см. формулу (1)). Но и термодинамические параметры, и плотность и температура являются макроскопическими характеристиками вещества. Это означает, что теория скейлинга описывает критических явлений на макроскопическом – или, лучше сказать, – на термодинамическом уровне. А термодинамические тождества одинаковы для всех веществ; различие между ними возникает лишь после того, как мы подставим в эти тождества уравнение состояния $a = a(\rho, \Theta)$, описывающее индивидуальные свойства данного конкретного вещества.

В термодинамике предполагается, что уравнения состояния определяются или из эксперимента, или рассчитываются методами статистической механики по заданному потенциалу взаимодействия – других способов "индивидуализации" вещества эта теория не предусматривает. В теории же скейлинга используется третий способ – обоснование уравнений состояния (1) с помощью многочисленных гипотез. Некоторым из этих гипотез можно дать наглядное физическое обоснование; другим, – например, переходу в d – мерное пространство с дробной размерностью пространства d, – придумать такое обоснование вряд ли возможно. Я не буду рассматривать каждую из гипотез теории скейлинга в отдельности, так как это увело бы нас далеко в сторону [1]. Отмечу только, что, скорее всего, ни одна из них не может быть *строго* доказана в рамках статистической механики. Во всяком случае, до сих пор никому не удалось это сделать, несмотря на то, что с момента создания теории скейлинга прошло уже почти 40 лет. Однако невозможность обоснования предпосылок теории никоим образом не означает, что *результаты* этой теории, в большинстве своем достаточно надежно подтвержденные экспериментом, не могут быть получены также и в рамках статистической механики. И, что очень важно, получены без привлечения необоснованных гипотез теории скейлинга.

Итак, из перечисленного выше видно, что существующая теория критических явлений (теория скейлинга)

1) является феноменологической теорией, исходные предпосылки которой трудно поддаются (или вообще не поддаются) обоснованию методами статистической механики, и что

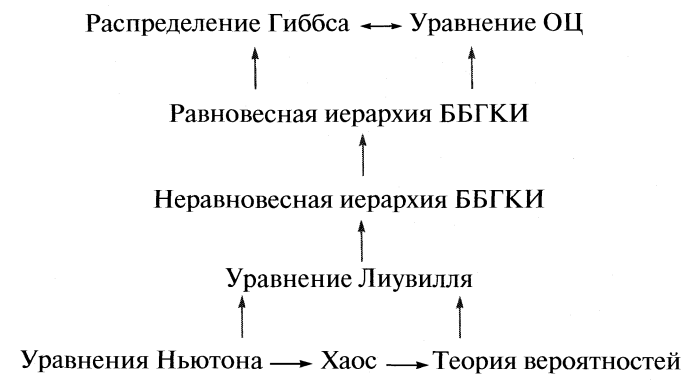
2) теория скейлинга не дает полного описания всех экспериментальных данных. Поэтому ее можно рассматривать лишь как первое приближение к более общей статистической теории критических явлений.

КЛАССИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ОРНШТЕЙНА–ЦЕРНИКЕ

Статистическая механика. Прежде чем приступить к решению уравнений статистической механики, рассмотрим те физические предпосылки, которые лежат в основе этой теории. В статистической механике всегда рассматривается замкнутая изолированная система $N \longrightarrow \infty$ частиц, занимающая объем $V \longrightarrow \infty$. При этом предполагается, что частицы движутся по законам классической механики. А так как уравнения Ньютона неустойчивы по отношению к начальным условиям, через времена порядка 10^{-12} с в системе возникает хаос, для описания которого привлекаются постулаты теории вероятности.

[1] Подробный анализ предпосылок теории скейлинга дан в монографии Балеску [6], в которой каждая новая гипотеза, вводимая в теорию, специально подчеркивается и анализируется.

Поэтому статистическая механика представляет собой симбиоз уравнений движения классической механики и постулатов теории вероятностей. Следствием этого симбиоза является уравнение Лиувилля. Ниже приведена схема построения статистической механики:



Уравнение Лиувилля само по себе не дает однозначного описания системы. Чтобы из всего множества его решений выбрать то, которое действительно определяет поведение системы непрерывно движущихся частиц, нужно наложить на искомые функции дополнительное условие ослабления корреляций. Согласно этому условию возмущение, которое создает вокруг себя каждая частица, с удалением от нее постепенно затухает. В результате вокруг каждой частицы возникает корреляционная сфера конечного радиуса R, внутри которой распределение плотности частиц $\rho = \rho(r)$ определяется взаимодействием "центральной" частицы с ее окружением. Эта сфера погружена в бесконечный термостат, окружающий корреляционную сферу. При этом утверждается, что именно распределение частиц $\rho = \rho(r)$ внутри корреляционной сферы определяет все макроскопические (термодинамические) параметры вещества в той точке пространства, в которой находится "центральная" частица.

В то же время бесконечный термостат, в который погружена корреляционная сфера, на эти параметры не влияет, так как частицы, его образующие, находятся слишком далеко от "центральной" частицы и с ней не взаимодействуют. Благодаря этому плотность частиц в термостате в среднем постоянна и, следовательно, в нем $\rho(r) = \rho(\infty) = \text{const}$. Можно показать, что в отличие от корреляционной сферы в термостате всегда царит абсолютный хаос. Но, конечно, резкой границы между корреляционной сферой и термостатом нет: порядок, характерный для корреляционной сферы, с ростом r переходит в беспорядок термостата постепенно.

После того, как наложено условие ослабления корреляций, уравнение Лиувилля превращается в бесконечную цепочку уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ), а последняя в случае термодинамического равновесия трансформируется в распределение Гиббса или в уравнение Орнштейна–Цернике (ОЦ; см. схему). Они эквивалентны друг другу, так как уравнение ОЦ фактически представляет собой то же распределение Гиббса, но записанное в виде интегрального уравнения. Однако уравнение ОЦ более удобно для описания свойств жидкости. Поэтому в дальнейшем мы и будем им пользоваться.

Заложенных в уравнение ОЦ постулатов заведомо достаточно для описания *всех* свойств жидкостей (и, в том числе, для описания критических явлений). Действительно, оно учитывает, что частицы, образующие данную систему, движутся по законам классической механики и, притом, движутся хаотически. Кроме того, оно учитывает, что взаимодействие между частицами постепенно исчезает с увеличением расстояния между ними. Этим требованиям удовлетворяют все жидкости, как в критической точке, так и вдали от нее. Исключением являются лишь квантовые жидкости и полимеры, которые мы здесь не рассматриваем (квантовым жидкостям соответствуют квантовые, а не классические уравнения движения, а в полимерах надо кроме прочего учитывать также внутренние степени свободы частиц). Однако до сих пор все попытки построения статистической теории критических явлений на основе уравнения ОЦ всегда сопровождались различного рода "усовершенствованиями" этого уравнения – без этого достичь согласия с данными эксперимента не удавалось (см., например, [7, 10]). Де-факто это означало, что авторы этих работ пытались изменить постулаты или классической механики, или теории вероятностей, или той и другой одновременно. Вряд ли такие попытки могли привести к положительным результатам.

Итак, статистическая теория критических явлений должна строиться на основе уравнения ОЦ, и *только* на основе этого уравнения; вносить какие-либо изменения в него (или в эквивалент-

ное ему распределение Гиббса) мы не имеем права.

Уравнение Орнштейна–Цернике. Как известно, уравнение ОЦ, представляющее собой условие постоянства химического потенциала, имеет вид

$$h(r) = C(r) + \rho \int_V C(r-x)h(x)dx^3. \quad (3)$$

В этом уравнении общая корреляционная функция $h(r)$ и прямая корреляционная функция $C(h(r))$ зависят не только от расстояния r между частицами, но и от плотности ρ, и от температуры $\Theta = k_B T$. При этом функция $\delta\rho(r) = \rho(r) - \rho(\infty) = \rho h(r; \rho, \Theta)$ описывает *избыточную* (по сравнению с термостатом) плотность жидкости внутри корреляционной сферы. Поэтому при $r \longrightarrow \infty$ функции $h(r)$ и $C(h(r))$ стремятся к нулю.

В Фурье-образах уравнение ОЦ записывается как

$$1 + \rho\hat{h}(k) = \frac{1}{1 - \rho\hat{C}(k)} \quad \text{или}$$
$$\rho\hat{h}(k) = \frac{\rho\hat{C}(k)}{1 - \rho\hat{C}(k)}, \quad (4)$$

где

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

При $k = 0$ уравнение ОЦ принимает вид

$$1 + \rho\hat{h}(0) = \frac{1}{1 - \rho\hat{C}(0)}. \quad (6)$$

Можно показать, что левая часть этого уравнения имеет смысл изотермической сжимаемости (см. [11])

$$\kappa_\Theta = \frac{\Theta}{(\partial P/\partial\rho)_\Theta} = 1 + \rho\hat{h}(0), \quad (7)$$

где $P(\rho, \Theta)$– давление. При этом из (6) и (7) следует, что

$$\frac{1}{\Theta}\frac{\partial P}{\partial\rho} = 1 - \rho\hat{C}(0; \rho, \Theta). \quad (8)$$

Критические явления. В термодинамике положение критической точки на фазовой плоскости определяется условиями

$$\partial P/\partial\rho = 0 \quad \text{и} \quad \partial^2 P/\partial\rho^2 = 0. \quad (9)$$

Это означает, что в критической точке должно быть справедливо равенство

$$\frac{1}{\Theta}\frac{\partial P}{\partial\rho} = 1 - \rho_c\hat{C}_c(0) = 0, \quad \rho_c\hat{C}_c(0; \rho_c, \Theta_c) = 1. \quad (10)$$

Для дальнейшего удобно положить

$$\Delta\hat{C}(k; \rho, \Theta) = \hat{C}_c(k; \rho_c, \Theta_c) - \hat{C}(k; \rho, \Theta). \quad (11)$$

С приближением к критической точке $\Delta\hat{C}(k) \longrightarrow 0$, а $\rho_c\hat{C}_c(k) \longrightarrow 1$ при $k \longrightarrow 0$. В результате числитель формулы (4) становится равным $\rho\hat{C}(k) \longrightarrow 1$, после чего асимптотическое уравнение ОЦ (т.е. уравнение ОЦ при $k \longrightarrow 0$) принимает вид

$$\rho\hat{h}(k) = 1/(\rho\Delta\hat{C}(k)). \quad (12)$$

Как известно, в критической точке возникают длинноволновые флуктуации, длина волны которых $l \longrightarrow \infty$. Этим флуктуациям в k-пространстве соответствуют волновые вектора с $k \longrightarrow 0$. В этом пределе функцию $\Delta\hat{C}(k)$ в (12) можно разложить в ряд по k и ограничиться двумя первыми неисчезающими членами ряда

$$\rho\hat{h}(k) = 1/(\rho\Delta\hat{C}(0) + k^2\rho\hat{C}^*(0)) = A/(\lambda^2 + k^2). \quad (13)$$

При разложении в ряд мы воспользовались формулами (5) и положили

$$\lambda = \frac{1}{R} = \left(\frac{\Delta\hat{C}(0; \rho, \Theta)}{\hat{C}^*(0; \rho, \Theta)}\right)^{1/2},$$
$$A = \frac{1}{\rho\hat{C}^*(0)} = 1/\left(\frac{4\pi\rho}{6}\int_0^\infty C(r; \rho, \Theta)r^4dr\right), \quad (14)$$

где $R(\rho, \Theta) = 1/\lambda(\rho, \Theta)$ – радиус корреляции. Совершая в (13) обратное преобразование Фурье, получим

$$h(r) = A(\rho, \Theta)\frac{e^{-\lambda r}}{r}. \quad (15)$$

Подстановка этого выражения в формулу (7) для изотермической сжимаемости дает

$$\kappa_\Theta = 1 + 4\pi\rho\int_0^\infty h(r)r^2dr = 1 + 4\pi\rho\frac{A}{\lambda^2}. \quad (16)$$

Так как согласно (8) и (9) сжимаемость должна стремиться к бесконечности с приближением к критической точке, то из этой (16) следует, что в этом пределе радиус корреляции

$$R = 1/\lambda \longrightarrow \infty \quad (17)$$

и что в окрестности критической точки изотермическая сжимаемость

$$\kappa_\Theta = 4\pi\rho\frac{A}{\lambda^2}. \quad (18)$$

По определению $\kappa_0 = \theta/[\partial P/\partial\rho]$, и, следовательно,

$$\frac{1}{\Theta}\frac{\partial P}{\partial\rho} = \frac{\lambda^2}{4\pi\rho A}.$$

Так как давление можно разложить в вириальный ряд $\Theta^{-1}P = \sum_{k=1}^\infty \rho^k B_k(\Theta)$, то в окрестности кри-

тической точки декремент затухания $\lambda = 1/R$ также может быть разложен в ряд по степеням $\Delta\rho$

$$\lambda = \left(\frac{4\pi\rho}{A}\sum_{k=1}^{\infty} k\Delta\rho^{k-1}b_k(\Theta)\right)^{1/2}. \qquad (19)$$

Формулы (17), (18) были получены еще самими Орнштейном и Цернике в 1914 и 1916 гг. Однако оказалось, что они противоречат данным эксперимента, согласно которым в выражении (18) для сжимаемости показатель степени λ равен не 2, а $2-\eta$, где $\eta \approx 0.03$. На этом основании был сделан вывод, что уравнение ОЦ не описывает критические явления. Однако я бы поостерегся делать такое заключение. Уравнение ОЦ является однозначным следствием постулатов классической механики и теории вероятностей, а формулы (17), (18), в свою очередь, являются строгим следствием этого уравнения (малыми членами вроде $\Delta\hat{C}(k)$ в (4) всегда можно пренебрегать без нарушения строгости). Тогда что же противоречит эксперименту: классическая механика или теория вероятностей?

КРИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ОРНШТЕЙНА–ЦЕРНИКЕ

Амплитуда общей корреляционной функции. Когда мы утверждаем, что в выражении $\kappa_\theta \sim A/\lambda^2$ показатель степени 2 противоречит данным эксперимента, мы неявно предполагаем, что в этой формуле константа A не зависит от λ. Но подобное предположение ни на чем не основано. Действительно, решение ОЦ (15) определяет зависимость общей корреляционной функции h от расстояния r, но при этом никаких ограничений на константы A и λ не накладывает. Когда мы требуем, чтобы с приближением к критической точке $\lambda \longrightarrow 0$, мы тем самым неявно утверждаем, что $\lambda = \lambda(\rho, \Theta)$ является функцией плотности и температуры. Но согласно (14) и A, и λ определяются интегралами от одной и той же функции $C(r; \rho, \Theta)$. Поэтому если мы полагаем, что декремент затухания λ зависит от ρ, Θ, то мы тем самым автоматически утверждаем, что и амплитуда $A = A(\rho, \Theta)$ также является функцией этих параметров. И если с приближением к критической точке $\lambda \longrightarrow 0$, то и A также может стремиться к нулю. Такое предположение тем более вероятно, что в более строгой теории справедлива формула (см. [11])

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

явно указывающая на возможность того, что амплитуда $A = A(\lambda)$ может стремиться к нулю при $\lambda \longrightarrow 0$ (при $\lambda = 0$ она превращается в равенство (14), определяющее константу A).

Поэтому без нарушения каких-либо постулатов статистической механики можно положить

$$A = A_0\lambda^\eta \longrightarrow 0 \quad \text{при} \quad \lambda \longrightarrow 0. \qquad (20)$$

где η – критический индекс и $A_0 = A(0) = \text{const} > 0$. Если при этом η удовлетворяет условию $0 < \eta < 2$ и если $A_0(0) = \text{const} > 0$, то с приближением к критической точке изотермическая сжимаемость

$$\kappa_\theta = 4\pi\rho\frac{A_0\lambda^\eta}{\lambda^2} = 4\pi\rho\frac{A_0}{\lambda^{2-\eta}} \longrightarrow \infty \qquad (21)$$

по-прежнему будет стремиться к бесконечности, причем именно по тому закону, на который указывают данные эксперимента.

Прямая корреляционная функция. Но может ли уравнение ОЦ иметь решение, соответствующее предположению (20)? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо установить вид прямой корреляционной функции $C(r)$, определяющей амплитуду $A(\lambda)$.

Из диаграммного разложения следует, что $C = C(h(r))$ зависит от r только через функцию $h(r)$. Поэтому первое, что надо сделать, это определить вид общей корреляционной функции $h(r)$ на всем интервале расстояний $0 < r < \infty$. Согласно (13) в пределе $k \longrightarrow 0$ (чему в реальном пространстве соответствует $r \longrightarrow \infty$) она имеет вид $h = A(\lambda)e^{-\lambda r}/r$. Но на малых расстояниях вид общей корреляционной функции, конечно, меняется. Чтобы учесть этот эффект, положим $h = \Psi(r) + A_0\lambda^\eta e^{-\lambda r}/r$, где, согласно вышесказанному, функция $\Psi(r)$ описывает поведение $h(r)$ на малых расстояниях. Ее конкретный вид нас сейчас не интересует, так как в окрестности критической точки все определяют большие расстояния. Важно только, что с приближением к этой точке $\Psi(r)$ не обращается тождественно в ноль (возмущение, создаваемое в своем ближайшем окружении "центральной" частицей, не может исчезнуть ни при каких условиях).

Итак, будем считать, что $C(h) = C(A(\lambda)e^{-\lambda r}/r + \Psi(r))$. С приближением к критической точке, когда $\lambda \longrightarrow 0$, функция $\Psi(r)$ остается конечной, тогда как асимптотический член стремиться к нулю из-за того, что $A(\lambda) \sim \lambda^\eta \longrightarrow 0$. Поэтому в пределе $\lambda \longrightarrow 0$ функцию $C(h)$ всегда можно разложить в ряд по λ и ограничиться двумя первыми неисчезающими членами ряда

$$C(h) = C\left(A_0\lambda^\eta\frac{e^{-\lambda r}}{r} + \Psi(r)\right) = C^{rg}(\Psi(r)) - b\left(A_0\lambda^\eta\frac{e^{-\lambda r}}{r}\right)^\delta. \qquad (22)$$

В (22) регулярная компонента $C^{rg}(\Psi(r))$ описывает поведение прямой корреляционной функции на малых расстояниях, а критическая компонента

$C^{cr} = b(A_0\lambda^{\eta}e^{-\lambda r}/r)^{\delta}$ – на больших. Так как в данном случае разложение ведется вокруг критической (т.е. сингулярной) точки, критический индекс δ может иметь любое – в том числе, и дробное – значение. Кроме того, надо учесть, что в окрестности критической точки радиус корреляции $R = 1/\lambda \gg R_{\Phi}$, где R_{Φ} – то расстояние, на котором потенциал взаимодействия $\Phi(r)$ практически обращается в ноль. Благодаря этому критическая компонента $C^{cr}(r)$ не может влиять на распределение плотности частиц на малых расстояниях – здесь все определяется регулярной компонентой $C^{rg}(\Psi(r))^2$. Чтобы учесть этот эффект, положим $C^{cr}(r)$ равным нулю на расстояниях $r < aR = a/\lambda$, где константа a – коэффициент пропорциональности, величина которого будет определена ниже.

Итак, будем считать, что

$$C = C^{rg} - C^{cr}, \quad C^{cr}(r) = bA_0^{\delta}\lambda^{\delta(1+\lambda)}\left(\frac{e^{-\lambda r}}{\lambda r}\right)^{\delta}, \qquad (23)$$

$$b = \begin{cases} 0 \text{ при } r < aR, \\ 1 \text{ при } r > aR. \end{cases}$$

Условия существования критического решения. Теперь остается только найти те условия, при которых полученные выражения удовлетворяют уравнению ОЦ. Для этого достаточно рассмотреть уравнение ОЦ (12) в одной точке $k = 0$, поскольку зависимость от расстояния мы уже определили: она всегда определяется формулой (15) $h(r) = Ae^{-\lambda r}/r$.

Согласно (21) при $k = 0$ левая часть уравнения ОЦ становится равной $4\pi\rho A_0/\lambda^{2-\eta}$, а знаменатель в правой части оказывается равным

$$\Delta\hat{C}(0; \Delta\rho, \Delta\Theta) = \Delta\hat{C}^{rg}(0; \Delta\rho, \Delta\Theta) + \rho\hat{C}^{cr}(\lambda), \qquad (24)$$

где

$$\Delta\hat{C}^{rg}(0; \Delta\rho, \Delta\Theta) = \hat{C}^{rg}(0; \rho_c, \Theta_c) - \hat{C}^{rg}(0; \rho, \Theta) \qquad (25)$$

и

$$\rho\hat{C}^{cr}(0; \lambda) = 4\pi\rho\int_0^{\infty} C^{cr}(r)r^2dr = \lambda^{\delta(1+\eta)-3}4\pi\rho A_0^{\delta}\int_a^{\infty}\left(\frac{e^{-\delta x}}{x^{\delta}}\right)x^2dx. \qquad (26)$$

В результате уравнение ОЦ (12) в окрестности критической точки принимает вид

$$\frac{4\pi\rho A_0}{\lambda^{2-\eta}} = \left(\rho\Delta\hat{C}^{rg}(0; \Delta\rho, \Delta\Theta) + \lambda^{\delta(1+\eta)-3}4\pi\rho A_0^{\delta}\int_a^{\infty}\left(\frac{e^{-\delta x}}{x^{\delta}}\right)x^2dx\right)^{-1}, \qquad (27)$$

где $\lambda = \lambda(\Delta\rho, \Delta\Theta)$ является функцией плотности и температуры.

Чтобы равенство (27) выполнялось при любых $\Delta\rho \longrightarrow 0$ и $\Delta\Theta \longrightarrow 0$, необходимо, чтобы

a) с приближением к критической точке в правой части (27) член $\Delta\hat{C}^{rg}$ стремился к нулю быстрее интегрального члена, и чтобы

b) в левой и правой части (27) показатели степени у декремента затухания λ равнялись друг другу, т.е. чтобы выполнялось условие

$$2 - \eta = \delta(1 + \eta) - 3. \qquad (28)$$

Последнее равенство хорошо известно в теории критических явлений. Однако физический смысл его до сих пор оставался непонятным.

Очевидно, что одновременное выполнение условий (a) и (b) является необходимым условием существования критического решения уравнения ОЦ, так как только в этом случае при изменении плотности и температуры (т.е. при изменении $\lambda = \lambda(\Delta\rho, \Delta\Theta)$) левая и правая части (27) будут меняться по одному и тому же закону.

Константа a. Если условия существования (a) и (b) выполнены, левую и правую части уравнения ОЦ (27) можно сократить на $\lambda^{2-\eta} = \lambda^{\delta(1+\eta)-3}$, после чего оно превращается в уравнение для определения константы A_0

$$4\pi\rho A_0 = 1/\left(4\pi\rho A_0^{\delta}\int_a^{\infty} e^{-\delta x}x^{2-\delta}dx\right). \qquad (29)$$

В то же время подстановка $\hat{C}(r) = \hat{C}^{rg}(r) + \hat{C}^{cr}(r)$ в уравнение (14), также определяющее константу A_0, дает

$$A = A_0\lambda^{\eta} = 6/\left((4\pi\rho)^2\int_0^{\infty} C(r)r^4dr\right) = 6/\left((4\pi\rho)^2\int_0^{\infty}[C^{rg}(r) + C^{cr}(r)]r^4dr\right) = 6/\left((4\pi\rho)^2\int_0^{\infty} C^{rg}(r)r^4dr + (4\pi\rho)^2\lambda^{-\eta}A_0^{\delta}\int_a^{\infty} e^{-\delta x}x^{4-\delta}dx\right). \qquad (30)$$

При $\lambda \longrightarrow 0$ интегралом от $C^{rg}(r)$ в знаменателе этой формулы можно пренебречь, так как в этом пределе вклад второго члена стремится к бесконечности пропорционально $\lambda^{-\eta} \longrightarrow \infty$. Сокращая

[2] Приведем пример, поясняющий это утверждение. Предположим, что в океане плавает бутылка, наполненная водой. Очевидно, что при возникновении волнения в океане никаких волн внутри бутылки не возникнет – бутылка будет качаться на этих волнах как единое целое. То же самое будет и при возникновении гигантских флуктуаций в окрестности критической точки: ближайшее окружение "центральной" частицы их просто не заметит.

после этого правую и левую части (30) на λ^{η}, получим еще одно уравнение для определения A_0

$$4\pi\rho A_0 = 6/\left(4\pi\rho A_0^{\delta}\int_a^{\infty} e^{-\delta x}x^{4-\delta}dx\right). \quad (31)$$

Приравнивая (29) и (31), получим уравнение для определения константы a по заданному значению δ

$$\int_a^{\infty} e^{-\delta x}x^{2-\delta}dx = \frac{1}{6}\int_a^{\infty} e^{-\delta x}x^{4-\delta}dx. \quad (32)$$

В этом уравнении индекс δ должен лежать в интервале

$$4.0 < \delta < 5.0, \quad (33)$$

так как при $\delta = 4$ решение уравнения ОЦ становится аналитическим, а при $\delta = 5$ индекс η обращается в ноль, что также недопустимо (см. (28)). С помощью соотношения (32) легко показать, что неравенству (33) соответствует неравенство

$$2.28 < a < 2.30. \quad (34)$$

Полагая на этом основании $a \approx 2.29$, получим

$$A_0 = 13.3/(4\pi\rho)^{0.344}. \quad (35)$$

Давление. Зная вид прямой корреляционной функции $C(r)$, всегда можно рассчитать зависимость различных термодинамических параметров от расстояния λ до критической точки. Для этого надо разложить $\lambda(\rho, \Theta) = \lambda(\rho_c + \Delta\rho, \Theta_c + \Delta\Theta)$ в ряд по $\Delta\rho$, $\Delta\Theta$ и учесть, что в критической точке $\lambda(\rho_c, \Theta_c) = 0$. В результате получим

$$\lambda(\rho, \Theta) = \lambda_\rho\Delta\rho^{\mu} + \lambda_\Theta\Delta\Theta^{\nu} + \ldots, \quad (36)$$

где μ, ν – новые критические индексы и λ_ρ, λ_Θ – соответствующие им амплитуды. Заметим сразу, что каких-либо оснований утверждать, что значения этих индексов и амплитуд являются универсальными (т.е. одинаковыми для всех жидкостей), у нас нет. Априори также неизвестно, являются ли критические индексы μ, ν целыми или дробными числами – это должно быть установлено ниже.

При $\Delta\Theta = 0$ соотношение (36) принимает вид $\lambda(\Delta\rho, 0) = \lambda_\rho\Delta\rho^{\mu}$. Подставляя это выражение в знаменатель формулы (27) и разлагая регулярную компоненту ΔC^{rg} в ряд по $\Delta\rho$, получим

$$\frac{1}{\Theta}\frac{\partial P(\Delta\rho, 0)}{\partial\Delta\rho} = 4\pi\rho A_0^{\delta}(\lambda_\rho\Delta\rho^{\mu})^{2-\eta} \times \\ \times \int_a^{\infty} e^{-\delta x}x^{2-\delta}dx + \sum_{j=5}^{\infty} j\Delta\rho^{j-1}b_j(\Theta_c), \quad (37)$$

что после интегрирования по $\Delta\rho$ дает

$$\frac{1}{\Theta_c}(P(\rho, \Theta_c) - P_c) = \chi\Delta\rho^{\delta} + \sum_{j=5}^{\infty}\Delta\rho^{j}b_j(\Theta_c), \quad (38)$$

где

$$\chi = \frac{A_0^{\delta}\lambda_\rho^{2-\eta}}{(2-\eta)\mu + 1}4\pi\rho_c\int_a^{\infty} e^{-\delta x}x^{2-\delta}dx = \text{const}$$

и $\delta = (2-\eta)\mu + 1$. Так как в последнем выражении индекс δ – дробное число, то и индекс μ также должен быть дробным. Кроме того, поскольку критический индекс δ лежит в интервале $4 < \delta < 5$, область изменения индексов μ и η также ограничена

$$0 < \eta < 0.2, \quad 1.7 < \mu < 2.0. \quad (39)$$

(первое из этих неравенств следует из (28), второе – из соотношения $\delta = (2-\eta)\mu + 1$).

Так как согласно (33) $\delta < 5$, для выполнения первого условия существования критического решения (условие (*a*)) достаточно предположить, что разложение регулярной компоненты ΔC^{rg} в ряд по $\Delta\rho$ начинается с члена пятого порядка (что и указано в (38)). В непосредственной окрестности критической точки регулярным членом можно пренебречь, после чего мы получаем соотношение

$$P = P_c + \Theta_c\chi\Delta\rho^{\delta}, \quad (40)$$

также хорошо известное в теории критических явлений (см. [4]).

Уравнения связи для критических индексов. Подставляя (36) в формулу (14) для радиуса корреляции, получим

$$R = 1/\lambda = (\lambda_\rho\Delta\rho^{\mu} + \lambda_\Theta\Delta\Theta^{\nu})^{-1}. \quad (41)$$

Отсюда следует, что $R \sim 1/\Delta\rho^{\mu}$ при $\Delta\Theta = 0$ и что $R \sim 1/\Delta\Theta^{\nu}$ при $\Delta\rho = 0$. Последнее выражение хорошо известно в теории критических явлений (в теории скейлинга предполагается, что $\nu \approx 0.63$ (см [4]).

Подставляя (36) в формулу (21) для изотермической сжимаемости, получим

$$\kappa_\Theta = \frac{4\pi\rho_c A_0}{(\lambda_\rho\Delta\rho^{\mu} + \lambda_\Theta\Delta\Theta^{\nu})^{2-\eta}}. \quad (42)$$

При $\Delta\rho = 0$ это выражение сводится к равенству $\kappa^{cr} \sim 1/\Delta\Theta^{\gamma}$, где критический индекс $\gamma = \nu(2-\eta)$. Это соотношение также хорошо известно в теории критических явлений (см. [4]).

В уравнения связи $\eta = 5 - \delta(1+\eta)$ и $\gamma = \nu(2-\eta)$ потенциал взаимодействия не входит. Поэтому *они универсальны, т.е. одинаковы для всех жидкостей.* Их выполнение является обязательным, так как эти соотношения обеспечивают сам факт существования критического решения. Столь же обязательным является выполнение соотношений (41), (42), представляющих собой следствия фундаментальных равенств статистической механики (например, определения изотермической сжимаемости $\kappa_\Theta = \Theta/(\partial P/\partial\rho)_\Theta$).

До сих пор мы рассматривали поведение термодинамических параметров или на изохоре $\Delta\rho = 0$,

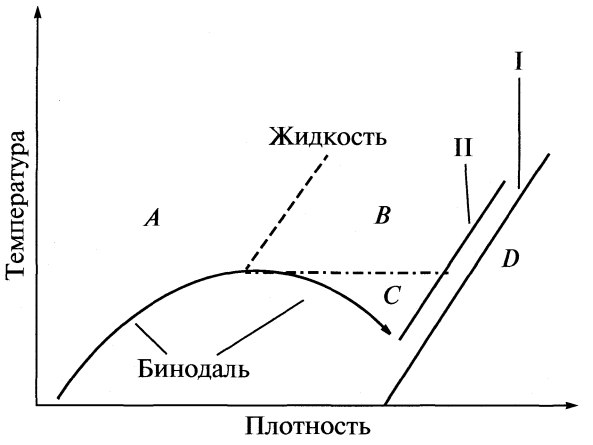


Рис. 1. Фазовая диаграмма простых жидкостей. Пунктирная линия – кривая расходимости вириального ряда; штрих – пунктирная линия – критическая изотерма, *A* – газовая, *B* – критическая область, *C* – область истинно-жидкого состояния, *D* – область существования кристалла; I – линия плавления, II – линия кристаллизации.

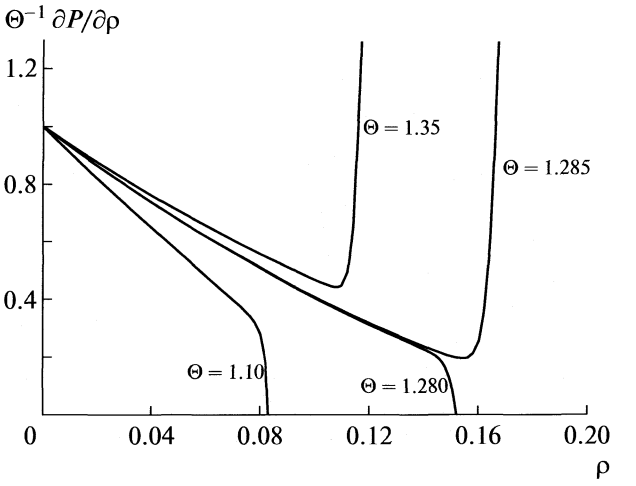


Рис. 2. Зависимости производной давления $\partial P/\partial\rho$ от плотности ρ для леннард-джонсоновского потенциала на изотермах $\Theta = 1.10, 1.280, 1.285, 1.30$ (данные [11]). При температурах $\Theta < \Theta_c \approx 1.283$ производная давления скачком обращается в ноль на кривой конденсации пара; при $\Theta > \Theta_c$ она скачком обращается в бесконечность, но уже на кривой расходимости вириального ряда.

$\Delta\Theta \neq 0$, или на изотерме $\Delta\rho \neq 0$, $\Delta\Theta = 0$. Посмотрим теперь, как они ведут себя при приближении к критической точке вдоль луча $\Delta\rho = k\Delta\Theta$(см. рис. 1). Подставляя последнее выражение в (36), получим $\lambda = \lambda_\Theta \Delta\Theta^\nu(1 + (\lambda_\rho k^\mu/\lambda_\Theta)\Delta\Theta^{\mu-\nu})$. Так как $\mu > \nu$, то при $\Delta\Theta \longrightarrow 0$ декремент затухания λ стремится к $\lambda = \lambda_\Theta\Delta\Theta^\nu$, а выражения (41), (42) – к

$$R \sim 1/\Delta\Theta^\nu, \quad \kappa_\Theta \sim 1/\Delta\Theta^\gamma. \tag{43}$$

Именно в таком виде эти соотношения фигурируют в теории критических явлений (см. [4]).

Рассмотрим теперь формулу (37) для производной давления. Из нее следует, что с приближением к критической точке вдоль луча $\Delta\rho = k\Delta\Theta$ эта производная меняется по закону

$$\frac{1}{\Theta}\frac{\partial P}{\partial\Delta\rho} = \sum_{j=5}^{\infty} j\Delta\rho^{j-1} b_j(\Theta) + A\Delta\Theta^\gamma =$$

$$= \sum_{j=5}^{\infty} j\Delta\rho^{j-1} b_j(\Theta) + Ak^\gamma\Delta\rho^\gamma.$$

Интегрируя это выражение по $\Delta\rho$ и полагая затем $\lambda = \lambda_\Theta\Delta\Theta^\nu$, получим

$$P = P_c + \Theta\sum_{j=5}^{\infty}\Delta\rho^j b_j(\Theta) + A\frac{\Delta\theta^{\gamma+1}}{\gamma+1}. \tag{44}$$

Критические индексы. Полученные выше уравнения связи универсальны. Однако это еще не означает, что критические индексы, входящие в эти уравнения, также универсальны. Существует достаточно оснований полагать, что они могут меняться при переходе от одной жидкости к другой. Действительно, предположение об универсальности критических индексов противоречит точным решениям, полученным в статистической механике. Так, например, для гранецентрированной решетки кристалла соответствующие расчеты дают $\eta = 0.297$, тогда как для объемноцентрированной решетки $\eta = 0.318$ (см. [12]). Различие невелико, но, тем не менее, оно существует. А так как различным решеткам соответствуют различные потенциалы взаимодействия, очевидно, что зависимость критических индексов от природы вещества также должна иметь место. Это следует и из уравнения ОЦ. Мы видели, что имеются определенные ограничения на величину индекса δ, согласно которым этот индекс должен всегда лежать в интервале $4 < \delta < 5$. Чтобы сузить этот интервал, приблизив величину δ к тем значениям, которые предсказывает теория скейлинга, нужно наложить на полученное решение еще какое-то условие. Мне кажется, что обосновать подобное условие в рамках статистической механики невозможно (во всяком случае, мне это не удалось сделать). Я больше склоняюсь к мысли, что *индекс* δ – а, значит, и остальные критические индексы, связанные с ним уравнениями связи, – *являются такой же индивидуальной характеристикой вещества, как и потенциал взаимодействия.* Но, конечно, это утверждение требует более строгого обоснования.

Другой вопрос – *как* критические индексы связаны с потенциалом взаимодействия и *почему* они так слабо зависят от индивидуальных особенностей жидкостей (на что, как-будто, указывают данные эксперимента). Возможно, это объясня-

ется тем, что в подавляющем большинстве молекулярных жидкостей асимптотика потенциала взаимодействия всегда имеет вид степенной зависимости $\Phi(r) \longrightarrow \text{const}/r^6$. Возможно также, что дело в том, что критические индексы характеризуют поведение макроскопических параметров, а все макроскопические параметры имеют смысл средних (по расстоянию) от корреляционных функций (см., например, формулы (8) и (10)). В процессе усреднения (т.е. при взятии интегралов, под знаком которых стоят корреляционные функции), индивидуальные особенности потенциалов сглаживаются, что и приводит к частичной универсализации критических индексов.

Все критические индексы можно разделить на две группы, одна из которых описывает зависимость термодинамических параметров от плотности, другая – от температуры. Первая группа включает индексы δ, η и μ. Любые два индекса этой группы могут быть найдены, если известно значение третьего индекса. Предположим, что нам задано значение δ. В этом случае индекс η может быть найден из уравнения $5 - \delta(1 + \eta) = \eta$, а индекс μ – из уравнения $\mu = (\delta - 1)/(2 - \eta)$. Но откуда взять значение самого δ? Я полагаю, что значение этого индекса является такой же индивидуальной характеристикой жидкости, как и потенциал взаимодействия. Так ли это, покажет будущее.

Вторая группа индексов включает индексы ν и γ, связанные между собой соотношением $\gamma = \nu(2 - \eta)$. Для их определения также необходимо знать значение δ, так как от него зависит величина η. Но главным здесь является индекс ν. Его зависимость от природы жидкости особенно очевидна. Действительно, и в распределение Гиббса, и в уравнение ОЦ температура входит только в виде отношения $\Phi(r)/\Theta$. Поэтому, казалось бы, различным значениям потенциала $\Phi(r)$ всегда должны соответствовать различные значения критических индексов этой группы. Конечно, в процессе усреднения индивидуальные различия могут сглаживаться. Но кажется мало вероятным, чтобы они исчезли полностью.

Итак, мы показали, что:

1) уравнение ОЦ имеет помимо классического решения также еще одно, критическое, решение, которое предполагает существование критических индексов с дробной размерностью и устанавливает определенные соотношения между этими индексами (уравнения связи). Но при этом в отличие от теории скейлинга оказывается, что

2) уравнения связи являются универсальными, тогда как сами критические индексы, входящие в эти уравнения, скорее всего, могут меняться в определенных пределах (возможно, достаточно узких).

Кроме того, из уравнения ОЦ следует, что

3) критическое решение включает в себя помимо неаналитической компоненты, определяющей вид критических индексов, также и регулярную компоненту, являющуюся аналитической функцией плотности (в теории скейлинга существование подобной компоненты не предусмотрено).

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Два решения. Итак, классическое решение справедливо при условии, что с приближением к критической точке амплитуда $A(\lambda)$ стремится к некоторой положительной константе $A(0) > 0$. В отличие от этого критическое решение возникает тогда, когда $A(\lambda) \longrightarrow A_0\lambda^\eta \longrightarrow 0$. Отдать предпочтение одному из этих двух вариантов априори невозможно, так как не существует каких-либо указаний на то, как на самом деле ведет себя эта амплитуда. Но зато мы знаем, что в области малых плотностей термодинамические параметры всегда могут быть разложены в ряды по степеням плотности[3]. Это означает, что они являются аналитическими функциями ρ. Требованию аналитичности удовлетворяет классическое решение уравнения ОЦ. С другой стороны данные эксперимента однозначно указывают на то, что в окрестности критической точки должно быть справедливо критическое (т.е. неаналитическое) решение. Возникает вопрос: как одно решение переходит в другое?

Традиционный ответ – с удалением от критической точки критическая компонента прямой корреляционной функции $C^{cr}(r) \longrightarrow 0$, является неудовлетворительным, поскольку $C^{cr} \sim \lambda^{2-\eta}$ и, следовательно, с ростом λ эта компонента не только не убывает, а, наоборот, возрастает, причем достаточно быстро. Поскольку непрерывный переход от критического решения к классическому решению невозможен[4], остается лишь предположить, что на фазовой плоскости существуют области, в одной из которых реализуется классическое решение, в другой – критическое. Эти области должны быть отделены друг от друга лини-

[3] На это указывает тот факт, что в пределе малых плотностей диаграммный ряд для бридж-функционала вырождается в обычный степенной ряд $B = \sum_{k=2}^{\infty} \rho^k B_k[\Theta]$, коэффициенты которого $B_k[\Theta]$ представляют собой интегралы от произведений функций Майера $f = \exp(-\Phi/\Theta) - 1$.

[4] Действительно, критическое решение содержит малый параметр . Если устремить его к нулю, критическая амплитуда $A_0\lambda^\eta$ превратится в классическую амплитуду $A_0 > 0$. Однако критическая компонента прямой корреляционной функции $\hat{C}^{cr}(0) \sim \lambda^{2-\eta}$ при этом не исчезнет.

ями особых точек, на которых одно решение скачком переходит в другое.

Газовая область фазовой диаграммы. В "газовой" области фазовой диаграммы плотность $\rho \ll 1$, что делает возможным разложение давления в ряд по степеням ρ. При этом внутри области сходимости вириального ряда $P = \sum \rho^k B_k(\Theta)$, как это доказывается в математике, никаких особых точек у статистической суммы быть не может; сингулярность возникает только на кривой расходимости степенного ряда $\rho = \Re(\Theta)$.

Как известно, при температурах ниже критической $\Theta < \Theta_c$ однофазная система может распадаться на однофазную и двухфазную. При этом на кривой конденсации пара $\rho = \rho_{cnd}(\Theta)$ производная давления $\partial P/\partial\rho$ скачком меняется от некоторого конечного значения $\partial P/\partial\rho > 0$ в однофазной (газовой) области до значения $\partial P/\partial\rho = 0$ в двухфазной области (этот скачок сопровождается переходом системы из состояния устойчивого механического равновесия в состояние безразличного равновесия, при котором объем системы V может меняться без изменения давления P). Очевидно, что точки, в которых производная меняется скачком, являются особыми точками статистической суммы, что и приводит к расходимости вириального ряда; при плотностях же $0 < \rho < \rho_{cnd}(\Theta)$ в газовой области никаких особых точек нет и быть не может.

В критической точке при $\Theta = \Theta_c$ кривая расходимости вириального ряда $\rho = \Re(\Theta)$ имеет излом, после чего она с ростом температуры плавно уходит на бесконечность (см. [13] и рис. 2). При этом на кривой $\rho = \Re(\Theta)$ производная давления скачком обращается в бесконечность. Но в области сверхкритических температур каких-либо причин для возникновения скачков производной давления, казалось бы, не существует. Возникновение их можно объяснить, только предположив, что при $\rho = \Re(\Theta)$ классическое решение уравнения ОЦ сменяется критическим решением. Но, с другой стороны, эксперимент однозначно указывает на то, что при сверхкритических температурах не только само давление, но и его первая производная по плотности являются непрерывными функциями ρ и Θ. Однако это утверждение не противоречит сделанному выше предположению, согласно которому на кривой расходимости вириального ряда классическое решение уравнения ОЦ сменяется критическим. Как мы видели, в случае классического решения первая производная давления определяется формулой $\Theta^{-1}\partial P^{clas}/\partial\rho = 1 - \rho\hat{C}^{clas}(0)$, в то время как в критической области справедливо равенство $\Theta^{-1}\partial P^{cr}/\partial\rho = 1 - \rho[\hat{C}^{rg}(0) + \hat{C}^{cr}(0)]$. При этом $C^{clas} \neq C^{rg}$ потому, что $C^{clas} = C^{clas}(h)$, в то время как $C^{rg} = C^{rg}(\Psi)$. Чтобы на кривой расходимости вириального ряда $\rho = \Re(\Theta)$ никаких скачков первой производной давления не возникало, нужно положить, что на ней

$$\hat{C}^{clas}(0) = \hat{C}^{rg}(0) + \hat{C}^{cr}(0). \quad (45)$$

Но это равенство автоматически предполагает, что на границе "классической" и "критической" областей вторая производная давления должна меняться скачком

$$\frac{\partial^2 P^{clas}}{\partial\rho^2} \neq \frac{\partial^2 P^{cr}}{\partial\rho^2} \text{ при } \rho = \Re(\Theta). \quad (46)$$

Очевидно, что линия разрыва второй производной также должна быть линией особых точек статсуммы.

Критическая область фазовой диаграммы. Согласно (38) производная давления в критической области

$$\frac{1}{\Theta}\frac{\partial P(\Delta\rho, \Delta\Theta)}{\partial\Delta\rho} = \text{const}\lambda^{2-\eta} + \sum_{j=5}^{\infty} j\Delta\rho^{j-1} b_j(\Delta\Theta). \quad (47)$$

Дифференцируя это равенство по температуре, получим

$$\frac{1}{\Theta}\frac{\partial^2 P(\Delta\rho, \Delta\Theta)}{\partial\Delta\rho\partial\Delta\Theta} = \text{const}(2-\eta)\lambda^{1-\eta}\frac{\partial\lambda}{\partial\Delta\Theta} + \sum_{j=5}^{\infty} j\Delta\rho^{j-1}\frac{\partial b_j(\Delta\Theta)}{\partial\Delta\Theta}. \quad (48)$$

А так как $\lambda(\rho, \Theta) = \lambda_\rho\Delta\rho^\mu + \lambda_\Theta\Delta\Theta^\nu$, где $\nu \approx 0.63$ (см. (34) и (41)), то производная $\partial\lambda/\partial\Delta\nu = 0.63\lambda_\Theta/\Delta\Theta^{0.37}$. Отсюда следует, что $\partial\lambda/\partial\Delta\nu$ обращается в бесконечность на критической изотерме при $\Delta\Theta = \Theta - \Theta_c = 0$. Соответственно, при любом значении $\lambda > 0$ на критической изотерме смешанная производная давления также должна обращаться в бесконечность

$$\frac{\partial^2 P}{\partial\rho\partial\Theta} = \infty \text{ при } \Theta = \Theta_c, \quad \rho_c < \rho < \rho_{crst}(\Theta_c). \quad (49)$$

Таким образом, критическая изотерма оказывается линией особых точек, ограничивающей критическую область снизу (см. рис. 1).

Область жидкого состояния. Ниже критической изотермы на фазовой плоскости расположена область истинно жидкого состояния (область C рис. 1). По всей вероятности, в ней также реализуется классическое решение, хотя однозначного доказательства этого сейчас нет.

Термодинамические следствия. Из самого факта возникновения на фазовой плоскости трех различных областей следует несколько важных для термодинамики жидкостей выводов.

Во-первых, наличие газовой области, в которой все термодинамические параметры являются аналитическими функциями плотности, позволяет определять координаты критической точки

ρ_c, Θ_c. Действительно, поскольку вириальный ряд $P = \sum \rho^k B_k(\theta)$ должен расходиться на границе "газовой" области, с помощью критериев расходимости Коши и Даламбера

$$\Re(\Theta) = \lim_{k\to\infty} \sqrt[k]{B_k(\Theta)}, \quad \Re^{-1}(\Theta) = \lim_{k\to\infty} \frac{B_{k+1}(\Theta)}{B_k(\Theta)}$$

в принципе всегда можно рассчитать кривую расходимости $\rho = \Re(\Theta)$ и определить, где эта кривая имеет излом. Такой способ был использован в [13]. Но, конечно, он достаточно сложен, так как требует вычисления многих десятков членов вириального ряда. Можно предложить и значительно более простой его вариант. Так как критическая плотность $\rho_c \approx 0.3$, в вириальном ряду вполне можно ограничиться первыми четырьмя или пятью членами ряда. Если теперь подставить этот полином в формулы (9), определяющие координаты критической точки, мы получим систему двух алгебраических уравнений для определения ρ_c, Θ_c по известным значениям вириальных коэффициентов $B_k(\Theta)$. Такой способ является более грубым, но и он позволяет определять координаты критической точки с неплохой точностью. Наконец, можно использовать для определения ρ_c, Θ_c обычные уравнения теории жидкостей. Но, конечно, при этом результат будет существенно зависеть от точности использованного приближения. Так, например, гиперцепное приближение и приближение Перкуса–Йевика дают неудовлетворительный результат. В то же время более точное приближение Мартынова–Саркисова–Вомпе дает для леннард-джонсоновской жидкости $\rho_c \approx 0.28$, $\Theta_c \approx \approx 1.32$, что всего на несколько процентов отличается от данных численного эксперимента $\rho_c \approx \approx 0.304$, $\Theta_c \approx 1.312$ (см. [14]).

Во-вторых, из полученных формул следует отсутствие так называемого кроссовера, т.е. границы между критической и регулярной областями. Действительно, проведем несколько лучей из критической точки (см. рис. 1). Предположим сначала, что луч проходит по газовой области. В этой области все термодинамические параметры являются гладкими функциями плотности и температуры. Поэтому ожидать здесь каких-либо резких границ между регулярной и критической областями не приходится. Конечно, возникновение максимумов и минимумов на этих лучах вполне возможно. Но отождествлять их с кроссовером нет никаких оснований. Аналогичная картина наблюдается и в критической области *B* рис. 1. Благодаря тому, что в критической области прямая корреляционная функция содержит регулярную компоненту, должен наблюдаться плавный переход от той области параметров, в которой преобладает $C^{cr}(r)$, к той области, где доминирует регулярная компонента $C^{r}(r)$. А гадать, где на гладких кривых проходит граница критической области, довольно безнадежное занятие.

И, в-третьих, появилось объяснение фактам, указывающим на особое поведение жидкостей в окрестности критической изотермы (изотермы, а не критической точки!). Впервые указание на существование таких особенностей было получено при анализе уравнений теории жидкостей. В 1968 году Бакстер, решая уравнение Перкуса–Йевика для системы липких сфер, обнаружил, что полученное им точное решение справедливо только при $\Theta > \Theta_c$, т.е. в областях *A* и *B* фазовой диаграммы рис. 1; на критической изотерме оно исчезает (см. [15, 16]). Долгое время этот результат считался артефактом. Но из полученных выше данных следует, что такое поведение решения вполне объяснимо, поскольку критическая изотерма представляет собой линию особых точек.

Данные натурного эксперимента также указывают на то, что в окрестности критической изотермы жидкости ведут себя необычным образом. Так, например, производная скорости звука по температуре $\partial c_s/\partial\Theta$ имеет четкий минимум на критической изотерме, причем при всех плотностях (см. [17]). Каких-либо объяснений этого факта до сих пор не существовало. Заметим, однако, что по определению скорость звука $c_s = (\gamma(\partial P/\partial\rho)^{1/2}$, где $\gamma = c_P/c_V$ – отношение теплоемкостей. Поэтому

$$\frac{\partial c_s}{\partial\Theta} = \frac{\gamma(\partial^2 P/\partial\rho\partial\Theta)}{2(\gamma(\partial P/\partial\rho))^{1/2}} = \frac{\gamma}{2c_s}\frac{\partial^2 P}{\partial\rho\partial\Theta}.$$

Эта формула непосредственно указывает на связь скорости звука с той самой производной давления, которая на критической изотерме должна согласно (49) обращаться в бесконечность. Заметим также, что из (46) следует, что на другой границе критической области производная скорости звука по плотности $\partial c_s/\partial\rho \sim \partial^2 P/\partial\rho^2$ должна меняться скачком. Было бы интересно проверить это предсказание.

Скорость звука – это не единственная аномалия, возникающая в окрестности критической изотермы, причем при плотностях, намного превосходящих критическую плотность. Как было указано в [17], на критической изотерме в воде параметр изотопного распределения терпит разрыв. Кроме того, на критической изотерме концентрация растворенной в воде серы и ряда других веществ, судя по всему, возрастает до бесконечности (рис. 3; см. [17]), и т.д.

Итак, мы показали:

1) фазовая плоскость однокомпонентных жидкостей делится на три области: область малых плотностей, критическую область и область существования жидкости, отделенные друг от друга линиями особых точек;

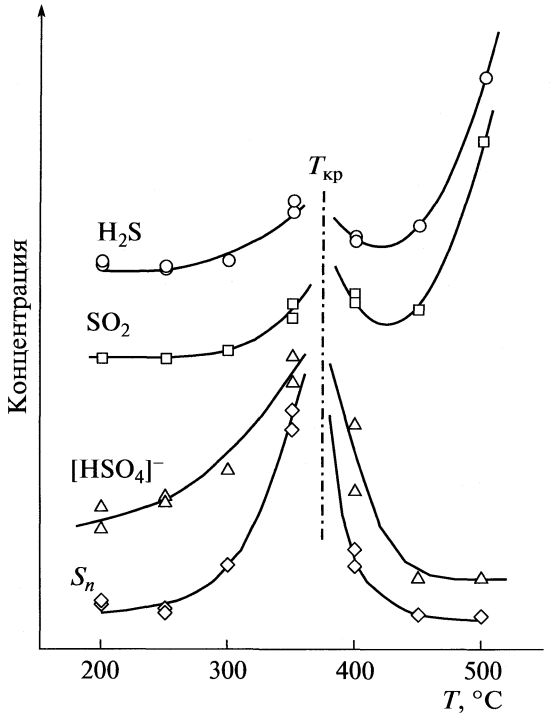


Рис. 3. Кривые зависимости растворимости различных веществ в воде от температуры в окрестности критической изотермы $T = 374$°C (*1*) при давлении $P = 1000$ атм $\approx 5P_c$, где критическое давление $P_c = 218$ атм. Реакция растворения обратима (данные [15]).

2) влияние критической точки не ограничено кроссовером, а распространяется на всю бесконечную критическую область.

И, что важно, в литературе известны экспериментальные факты, подтверждающие эти выводы.

БИНОДАЛЬ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Возникновение критических индексов η, δ, μ, ν и γ обусловлено самим фактом существования критического решения: – если эти индексы будут не дробными, а целыми числами, или если какое-нибудь уравнение, устанавливающее связь между ними, будет нарушено, критическое решение станет невозможным. Но в теории скейлинга помимо индексов η, δ, μ, ν, γ фигурируют также индексы, характеризующие поведение теплоемкости в окрестности критической точки (индекс α) и форму бинодали (индекс β). Эти индексы никак не связаны с условиями существования критического решения; они возникают в теории как *следствие* уже полученного решения. Их отклонения от тех значений, которые предсказываются теорией скейлинга, ничем не грозят существованию критического решения. Поэтому непонятно, почему должны быть справедливы, например, уравнения связи $\alpha = 2-3\nu$ или $\beta(\delta - 1) = \gamma$. Напомним, что первоначально эти уравнения формулировались в виде термодинамических неравенств, после чего знак $>$ в них произвольно менялся на знак $=$ (см. [6]). Обосновать такую замену методами статистической механики невозможно.

Как мы видели, критическое решение содержит две компоненты: регулярную и критическую, формально ничем не связанные между собой. При этом критическая составляющая $\hat{C}^{cr}(0) \sim \lambda^{2-\eta}$ однозначно определяет все универсальные уравнения связи между критическими индексами, тогда как регулярная составляющая $\hat{C}^{rg}(0)$ на вид этих уравнений никак не влияет. В то же время, как мы сейчас покажем, именно $\hat{C}^{rg}(0)$ определяет теплоемкость вещества в критической точке и форму бинодали в ее окрестности. Разное происхождение индексов η, δ, μ, ν, γ и α, β также ставит под сомнение справедливость уравнений связи, содержащих эти индексы.

Теплоемкость. Предположим, что мы приближаемся к критической точке из области *A* рис. 1, где решение является аналитической функцией плотности ρ. В этой области заведомо справедливы формулы статистической механики

$$e = \frac{3}{2}\Theta + \frac{1}{2}\rho\int_0^\infty \Phi(r)G(r)4\pi r^2 dr, \qquad (50)$$

$$c_V = \left(\frac{\partial e}{\partial \Theta}\right)_\rho = \frac{3}{2} + \frac{1}{2}\rho\int_0^\infty \Phi(r)\frac{\partial h(r)}{\partial \Theta}4\pi r^2 dr, \qquad (51)$$

определяющие внутреннюю энергию частиц e и их теплоемкость при постоянном объеме c_V. Согласно известному термодинамическому тождеству

$$\frac{\partial e}{\partial \rho} = -\frac{\Theta^2}{\rho^2}\frac{\partial}{\partial \Theta}\left(\frac{P}{\Theta}\right). \qquad (52)$$

Интегрируя это тождество по ρ и подставляя в него $P = \rho\Theta + \sum_{j=2}^{\infty}\rho^j B_j(\Theta)$, получим

$$c_V = c_V^{(0)} - \Theta\sum_{j=2}^{\Theta}\frac{\rho^{j-1}}{j-1}\frac{\partial^2 B_j(\Theta)}{\partial \Theta^2}. \qquad (53)$$

Очевидно, что ряд (53) для теплоемкости должен расходиться на кривой расходимости вириального ряда $\rho = \Re(\Theta)$. Однако в теории скейлинга делается более сильное утверждение, согласно которому с приближением к критической точке по изохоре $\Delta\rho = 0$ теплоемкость c_V не только расходится, но и при этом меняется по закону $c_V \sim \Delta\Theta^{-\alpha}$. В некоторых случаях эксперимент подтверждает этот закон. Но, как известно, коэффициенты вириального ряда $B_k(\Theta)$ очень сильно зависят от вида по-

тенциала. Поэтому ни откуда не следует, что закон $c_V \sim \Delta\Theta^{-\alpha}$ должен быть универсальным.

Предположим теперь, что мы приближаемся к критической точке из критической области В рис. 1, двигаясь вдоль луча $\Delta\rho = k\Delta\Theta$. Как было показано выше, в этом случае критическая компонента давления имеет вид $A\Delta\Theta^{\gamma+1}/(\gamma+1)$ (см. (44)). Дифференцируя это выражение дважды по $\Delta\Theta$, мы обнаружим, что неаналитическая компонента теплоемкости пропорциональна $A\gamma\Delta\Theta^{\gamma-1}$. Так как $\gamma - 1 \approx 0.3 > 0$, этот член должен стремиться к нулю с приближением к критической точке. Поэтому и при подходе к критической точке из критической области поведение теплоемкости должно определяться регулярной компонентой давления, значение которой существенно зависит от потенциала взаимодействия.

Кривая фазового равновесия. Кривая фазового равновесия пар – жидкость (бинодаль) расположена при температурах ниже критической, в областях A и C, где согласно вышесказанному решение уравнения ОЦ должно иметь классический вид (это утверждение заведомо справедливо для области A и с большой долей вероятности – для области C). Поэтому давление всегда можно разложить в степенной ряд как по $\Delta\rho$, так и по $\Delta\Theta$

$$\frac{\partial\Delta P}{\partial\Delta\rho} = \Delta C(\Delta\rho, \Delta\theta) = \\ = 3a_3\Delta\rho^2 + 4a_4\Delta\rho^3 + \ldots + k_1\Delta\Theta + \ldots, \quad (54)$$

где коэффициенты a_i, k_i могут иметь разные значения для $\Delta\rho < 0$ и для $\Delta\rho > 0$ (в (54) первые два члена ряда равны нулю, так как в критической точке равны нулю две первые производные давления по плотности). По определению, бинодаль представляет собой линию особых точек, в которых производная давления скачком меняется от значения $\partial\Delta P/\partial\Delta\rho > 0$ в однофазной области до значения $\partial\Delta P/\partial\Delta\rho = 0$ в двухфазной области (см. рис. 2). Поэтому на бинодали разложение (54) скачком принимает вид

$$3a_3\Delta\rho^2 + 4a_4\Delta\rho^3 + \ldots = -k_1\Delta\Theta + \ldots. \quad (55)$$

При $\Delta\Theta > 0$ это уравнение не имеет решения потому, что его левая часть положительна, а правая – отрицательна. Благодаря этому при сверхкритических температурах разделение на фазы становится невозможным. Но при докритических температурах, где $\Delta\Theta < 0$, уравнение (55) имеет решение.

В общем случае коэффициенты a_i, k_i в (55) могут принимать любые значения. Поэтому предсказать заранее, какой вид имеет функция $\Delta\rho = f(\Delta\Theta)$ невозможно. Но поскольку нас интересует околокритическая область, в которой $\Delta\rho$ и $\Delta\Theta$ достаточно малы, в (55) можно ограничиться несколькими первыми членами ряда. Если при этом $a_2 \gg a_3$, кубическим членом можно пренебречь. В этом случае из (55) следует, что

$$\Delta\rho \sim \Delta\Theta^{1/2}, \text{ откуда } \beta = 1/2. \quad (56)$$

Если же выполняется обратное неравенство, $a_2 \ll a_3$, то

$$\Delta\rho \sim \Delta\Theta^{1/3} \text{ и } \beta = 1/3 = 0.333. \quad (57)$$

Это значение индекса β практически совпадает с тем значением $\beta = 0.3245$, которое предсказывает теория скейлинга. Но при этом надо иметь в виду, что как бы ни мала была константа $a_2 > 0$, в непосредственной близости от критической точки неравенство $a_3\Delta\rho^3 > a_2\Delta\rho^2$ должно смениться на обратное неравенство, поскольку $\Delta\rho^3 \longrightarrow 0$ быстрее чем $\Delta\rho^2$. Поэтому при очень малых $\Delta\rho$ первый член ряда должен вновь стать доминирующим, а критический индекс – классическим и равным $\beta = 1/2$. Именно это и наблюдается в эксперименте (см. [5]). Возможны и другие варианты (например, β может равняться $\beta = 1/4$, если оба первые члены ряда (55) достаточно малы, и т.д.).

Таким образом, мы показали, что помимо термодинамических параметров, поведение которых в окрестности критической точки подчиняется законам скейлинга, могут существовать параметры, которые, вообще говоря, не подчиняются этим законам. Эти параметры порождаются не критической, а регулярной компонентой прямой корреляционной функции. В некоторых случаях их поведение может быть близко к скейлинговому. Но возникшие таким образом "псевдо-индексы" не обязаны подчиняться уравнениям связи, аналогичным тем, которым подчиняются истинно-критические индексы.

Современная теория критических явлений (теория скейлинга) предполагает, что с приближением к критической точке термодинамические параметры всегда должны меняться по закону $\Delta a \sim \Delta\rho^{\chi}$ или $\Delta a \sim \Delta\theta^{\chi}$. При этом она устанавливает связь между различными критическими индексами χ одной и той же жидкости. И, главное, в теории скейлинга утверждается, что как уравнения связи, так и сами индексы, универсальны, т.е. одинаковы для всех жидкостей. Статистическая теория в значительной степени подтверждает эти результаты, но ее утверждения значительно мягче. Во-первых, из нее следует, что критические индексы не универсальны, а могут меняться в определенных (возможно – узких) пределах; универсальны только некоторые уравнения связи. Более того, статистическая механика утверждает, что помимо термодинамических параметров, подчиняющихся законам скейлинга, существуют также параметры, поведение которых, вообще говоря, не описывается критическими индексами.

Современная теория критических явлений не учитывает индивидуальные особенности жидкостей; статистическая теория исправляет этот недостаток. Поэтому с помощью уравнений статистической механики можно определять коорди-

наты критической точки, находить критические амплитуды, и т.д.

Современная теория критических явлений предполагает, что влияние критической точки ограничивается ближайшей ее окрестностью. Из статистической же теории следует, что ее влияние распространяется на очень широкую область сверхкритических температур, ограниченную на фазовой плоскости кривыми, на которых вторые производные давления терпят разрыв.

В настоящее время теория критических явлений в основном сводится к определению критических индексов. Это, конечно, интересная проблема, но вряд ли она имеет большое практическое значение. Действительно, чтобы войти в ту узкую область параметров, где эти индексы играют доминирующую роль, нужно использовать множество ухищрений, которые доступны только экспериментаторам высокого класса. На мой взгляд, значительно важнее описание широкой окрестности критической точки, так как именно здесь у жидкостей возникают необычные свойства. Однако эта проблема выпадает из поля зрения современной теории критических явлений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barmatz M., Hahn J., Lipa J.A., Duncan R.V.* // Rev. Mod. Phys. 2007. V. 79. № 1.
2. *Martynov G.A.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 244509.
3. *Martynov G.A.* // Phys. Rev. 2009. In press.
4. *Domb C.* // The Critical Point. London.: Taylor&Fracis, 1996.
5. *Ivanov D. Yu.* // Critical Behavior of Non-ideal Systems, Wiley-VCH, 2008.
6. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика.Т. 1. М.: Мир, 1978 .
7. *Parola A., Reatto L.* // Adv. Phys. 1995. V. 44. № 3. P. 211.
8. *Pini D., Stell G., Wilding N.B.* // Mol. Phys. 1998. V. 95. P. 483.
9. *Höye I.S., Pini D., Stell G.* // Physica A. 2000. V. 279. P. 213.
10. *Pini D., Stell G.* // Physica A. 2002. V. 306. P. 270.
11. *Martynov G.A.* // Fundamental Theory of Liquids. Bristol, Philadelphia, N.Y.: Adam Hilger, 1992.
12. *Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В.* // Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ.М.: Энергоатомиздат, 1990.
13. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S., Martynov G.A.* // J. Chem. Phys., 2007, v. 127., 064507
14. *Charpentier I., Jakse N.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 204910.
15. *Baxter R.J.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 15. P. 2770.
16. *Fishman S, Fisher M.* // Physica. 1981. V. 106A. P. 1.
17. *Горбатый Ю.Е, Бондаренко Г.В.* // Сверхкритические флюиды. Теория и практика, 2007. Т. 2. № 2. С. 5.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1861–1864

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.32

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ В РАСПЛАВЕ СИСТЕМЫ $NaI–PrI_3$

© 2009 г. В. Б. Моталов*, Л. С. Кудин*, Т. Маркус**

** Ивановский государственный химико-технологический университет*

*** Исследовательский центр г. Юлих, Германия*

E-mail: Kudin@isuct.ru

Поступила в редакцию 09.04.2008 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии определены значения термодинамических активностей иодида натрия и трииодида празеодима в расплаве бинарной системы $NaI–PrI_3$ при 900 K. На основе активностей вычислена избыточная интегральная энергия Гиббса образования расплава. Обнаружено отрицательное отклонение изученной системы от поведения идеального расплава.

Термодинамические характеристики бромидов и иодидов металлов представляют интерес в связи с совершенствованием высокоэффективных источников света – металл-галогенидных ламп [1, 2]. При работе лампы смеси галогенидов металлов находятся в жидком состоянии на стенке разрядного сосуда и интенсивно испаряются, оказывая влияние на химические свойства газовой среды и, как следствие, на функциональные характеристики лампы. Для моделирования высокотемпературных процессов, протекающих в лампах, необходимы данные о составе и термодинамических свойствах продуктов испарения и об активностях компонентов в расплаве. В продолжение систематических исследований испарения галогенидов металлов и бинарных систем на их основе методом высокотемпературной масс-спектрометрии (см., например, [3, 4]) нами недавно проведено комплексное изучение насыщенного пара трииодида празеодима [5] и системы $NaI–PrI_3$ [6]. Результатом этих работ явилось определение термодинамических параметров газообразных молекулярных и ионных ассоциатов. Настоящая работа дополняет полученные в [5, 6] сведения и посвящена измерению термодинамических активностей компонентов в расплаве бинарной системы $NaI–PrI_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовалась установка на основе магнитного масс-спектрометра CH5 (Varian MAT Bremen, Германия) секторного типа с ординарной фокусировкой, переоборудованного для высокотемпературных исследований и оснащенного эффузионной ячейкой Кнудсена. Установка позволяет исследовать молекулярные компоненты пара в режиме ионизации электронами (ИЭ). Подробное описание и схематическое представление прибора давалось ранее (см., например, [7]). Нагрев эффузионной ячейки осуществлялся с помощью теплового излучения. Температура ячейки измерялась стандартной хромель-алюмелевой термопарой, откалиброванной по точке плавления серебра. Для ионизации молекулярного пучка использованы электроны с энергией 26 эВ и током эмиссии 0.2 мА.

Образцы системы $NaI–PrI_3$ приготавливались многократной переплавкой смесей порошкообразных иодида натрия (99.5 мас. %, Merck, Германия) и трииодида празеодима (99.9 + мас. %, Alfa Aesar, Johnson Matthey, Германия), взятых в различных пропорциях и запаянных в кварцевые ампулы в инертной атмосфере. Извлеченные из ампул и размолотые в агатовой ступке образцы системы помещались в молибденовые эффузионные ячейки с отверстиями диаметром 0.3–0.9 мм. Отношение площадей испарения и эффузии во всех случаях было не менее 150. Загрузка образцов осуществлялась в сухом боксе, после чего ячейка быстро помещалась в масс-спектрометр и откачивалась. С целью удаления остаточной влаги, образцы выдерживались в течение нескольких часов при температуре 150–250°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперименты выполнены с образцами системы $NaI–PrI_3$ различных составов, покрывающих полный интервал концентраций с шагом 10 мол. %. Начальные номинальные составы исследованных образцов, а также температурные интервалы измерений показаны пунктирными линиями на фазовой диаграмме (рис. 1), полученной методом дифференциального термического анализа в работе [8]. В масс-спектрах ИЭ наряду с ионами

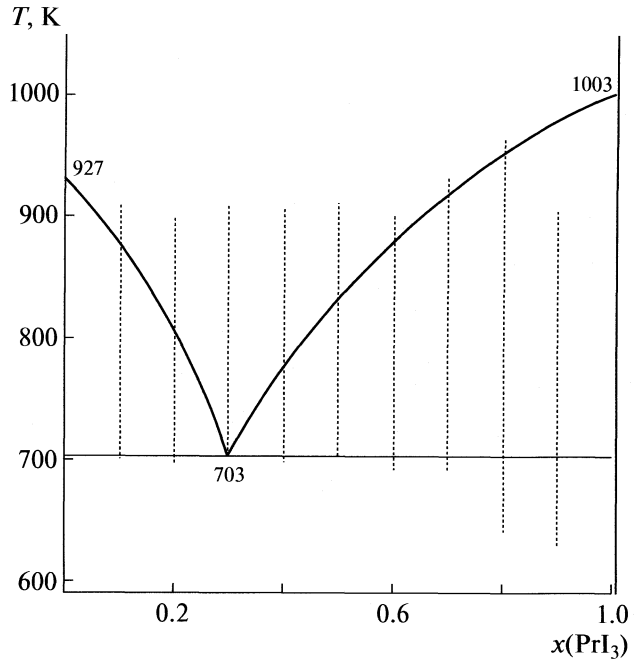


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $NaI–PrI_3$.

Na^+, NaI^+, Na_2I^+, Pr^+, PrI^+, PrI_2^+, PrI_3^+, $Pr_2I_5^+$, характерными для индивидуальных иодида натрия [9] и трииодида празеодима [5], впервые зарегистрированы ионы $NaPrI^+$, $NaPrI_2^+$, $NaPrI_3^+$, $NaPrI_4^+$ и $Na_2PrI_4^+$, являющиеся продуктами ионизации смешанных молекулярных ассоциатов $NaPrI_4$ и Na_2PrI_5. Масс-спектры ИЭ, полученные в системе $NaI–PrI_3$, и соотнесение ионов с молекулярными предшественниками подробно рассматривались и обсуждались в [6].

Парциальные давления (p_i) газообразных молекул рассчитаны по уравнению

$$p_i = kI_iT/\sigma_i, \quad (1)$$

где k – константа чувствительности масс-спектрометра (рассчитана с использованием данных о парциальном давлении молекул NaI над иодидом натрия [9] и ионных токов NaI^+, измеренных при температурах ниже эвтектики (703 K) в области {NaI(кр.) + PrI_3(кр.)} фазовой диаграммы (рис. 1)); I_i – полный ионный ток всех типов ионов, образованных из i-й молекулы; T – температура эффузионной ячейки; σ_i – сечение ионизации i-й молекулы (рассчитаны на основе атомных сечений σ(атом) [10] по уравнению $\sigma(\text{молекула}) = 0.75\Sigma_i\sigma(\text{атом})$ [11]; для димерных молекул использовано уравнение σ(димер) = 1.5σ(мономер) [11], а для смешанных ассоциатов – $\sigma(NaPrI_4) = \{\sigma(NaI) + \sigma(PrI_3)\}$ и $\sigma(Na_2PrI_5) = \{\sigma(Na_2I_2) + \sigma(PrI_3)\}$).

Термодинамические активности NaI и PrI_3 в конденсированной фазе определялись методом отношения давлений молекул, измеренных в системе и в индивидуальных компонентах. Расчеты выполнены для фазовой области расплава при 900 K в области концентраций $0.10 \le x(PrI_3) \le 0.64$ (рис. 1). Данная температура выбрана для расчета, поскольку она отвечает максимально широкому диапазону концентраций, в котором существует расплав, в рамках изученного нами температурного интервала. Температурные зависимости давлений, рассчитанных для фазовой области расплава (образцы с $x(PrI_3) = 0.1–0.6$) и для двухфазной области {расплав + PrI_3(кр.)} (образцы с $x(PrI_3) = 0.7–0.9$) (рис. 1), аппроксимированы методом наименьших квадратов линейными уравнениями $\ln p_i = f(1/T)$. Интерполяцией по этим уравнениям определены парциальные давления молекул при $T = 900$ K (табл. 1). На рис. 2 показа-

Таблица 1. Парциальные давления p_i (атм) молекул над расплавом системы при $T = 900$ K

$x(PrI_3)$	NaI	Na_2I_2	PrI_3	Pr_2I_6	$NaPrI_4$
0.64	9.2×10^{-6}	3.9×10^{-7}	3.2×10^{-7}	3.7×10^{-9}	1.0×10^{-6}
0.60	9.2×10^{-6}	3.7×10^{-7}	3.0×10^{-7}	3.8×10^{-9}	1.1×10^{-6}
0.50	1.1×10^{-5}	7.2×10^{-7}	2.0×10^{-7}	1.8×10^{-9}	1.1×10^{-6}
0.40	1.8×10^{-5}	1.6×10^{-6}	1.5×10^{-7}	9.7×10^{-10}	9.8×10^{-7}
0.30	3.1×10^{-5}	3.6×10^{-6}	6.5×10^{-8}		7.6×10^{-7}
0.20	5.1×10^{-5}	1.0×10^{-5}	2.2×10^{-8}		4.0×10^{-7}
0.10	6.4×10^{-5}	1.6×10^{-5}	9.3×10^{-9}		1.7×10^{-7}

Примечание. Давления в первой строке являются средними из величин, найденных в измерениях с образцами системы с $x(PrI_3) = 0.7–0.9$ (рис. 1).

на, в качестве примера, аппроксимация температурных зависимостей давления молекул NaI.

Расчет активностей проведен двумя независимыми методами. В первом из них – методе отношения абсолютных давлений – использовано уравнение

$$a = p^{s}_{м}/p^{\circ}_{м}, \quad (T = \text{const}), \qquad (2)$$

где $p_м$ – парциальное давление мономерных молекул NaI или PrI_3; индексы "s" и "°" соответственно относятся к пару над расплавом системы и к насыщенному пару индивидуальных компонентов. Второй подход, известный как метод отношения димер/мономер, использует относительное содержание комплексных молекул в паре. Расчет проведен по уравнению

$$a = \frac{p^{s}_{д}/p^{s}_{м}}{p^{\circ}_{д}/p^{\circ}_{м}} \quad (T = \text{const}), \qquad (3)$$

где $p_м$, $p_д$ – соответственно парциальные давления мономерных (NaI, PrI_3) и димерных (Na_2I_2, Pr_2I_6) молекул. В дополнение активность триодида празеодима определена с использованием уравнения

$$a_{[PrI_3]} = \frac{p^{s}_{NaPrI_4}/p^{s}_{PrI_3}}{p^{*}_{NaPrI_4}/p^{*}_{PrI_3}}, \qquad (4)$$

где индекс "$*$" относится к пару над двухфазной областью {расплав + PrI_3(кр.)}. Уравнение (4) является разновидностью метода отношения димер/мономер и выводится на основе сопоставления выражений для константы равновесия реакции

$$NaI + PrI_3(\text{ж, кр.}) = NaPrI_4, \qquad (5)$$

записанных при T = const для фазовой области расплава и двухфазной области. При расчете по уравнениям (2)–(4) использованы давления

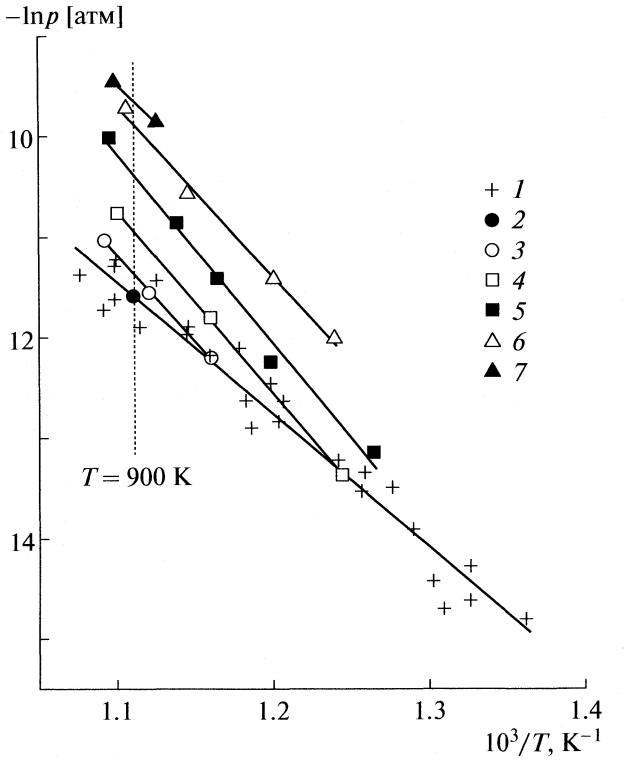


Рис. 2. Температурные зависимости парциального давления молекул NaI, измеренные для систем различных составов, $x(PrI_3)$: 0.7–0.9 (*1*), 0.6 (*2*), 0.5 (*3*), 0.4 (*4*), 0.3 (*5*), 0.2 (*6*), 0.1 (*7*).

$p°(NaI)$ и $p°(Na_2I_2)$, взятые из работы [9], и $p°(PrI_3)$, $p°(Pr_2I_6)$, измеренные в двухфазной области {расплав + PrI_3(кр.)} (см. табл. 1, первая строка). Результаты расчета активностей (табл. 2, рис. 3) показывают, что величины, рассчитанные

Таблица 2. Активности NaI и PrI_3 в расплаве при T = 900 K

$x(PrI_3)$	$a_{[NaI]}$			$a_{[PrI_3]}$			
	(2)	(3)	Среднее	(2)	(3)	(4)	Среднее
0.64	0.10	0.11	0.10 ± 0.01	1	1	1	1
0.60	0.10	0.10	0.10 ± 0.01	0.92	1.11	1.10	1.04 ± 0.12
0.50	0.13	0.16	0.14 ± 0.02	0.61	0.80	0.85	0.75 ± 0.14
0.40	0.19	0.23	0.21 ± 0.02	0.45	0.58	0.51	0.52 ± 0.07
0.30	0.34	0.30	0.32 ± 0.02	0.20		0.23	0.22 ± 0.01
0.20	0.56	0.51	0.53 ± 0.03	0.070		0.073	0.071 ± 0.001
0.10	0.70	0.65	0.67 ± 0.03	0.029		0.025	0.027 ± 0.002

Примечания. Предельные относительные погрешности 20% (уравнение (2)) и 10% (уравнения (3), (4)) соответственно оценены на основе разброса данных на зависимостях $\ln p(NaI) = f(1/T)$ (рис. 2) и $\ln(p(Na_2I_2)/p(NaI)) = f(1/T)$, измеренных для образцов с $x(PrI_3)$ = = 0.7–0.9. Со знаком "±" приведена оценка предельной погрешности.

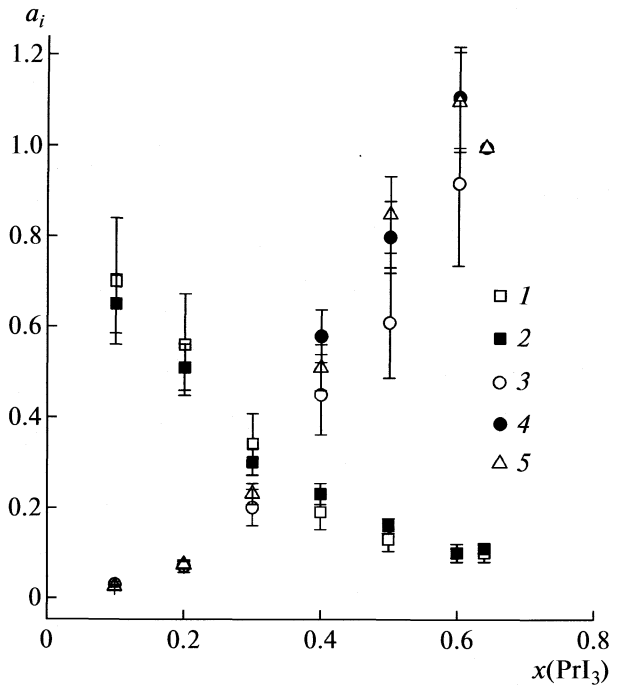


Рис. 3. Зависимости активностей NaI (*1* – расчет по уравнению (2), *2* – (3)) и PrI_3 (*3* – расчет по уравнению (2), *4* – (3), *5* – (4)) в расплаве от концентрации при $T = 900$ K.

различными методами, согласуются. В качестве рекомендованных величин выбраны средние значения.

На основе определенных $a_{[NaI]}$ и $a_{[PrI_3]}$ рассчитаны коэффициенты активности (f_i), а также интегральная избыточная энергия Гиббса (G^E) расплава при $T = 900$ K по уравнениям:

$$f_i = x_i/a_i, \quad (6)$$

$$G^E = RT[(1 - x_{[PrI_3]})\ln f_{[NaI]} + x_{[PrI_3]}\ln f_{[PrI_3]}], \quad (7)$$

Таблица 3. Коэффициенты активности и избыточная энергия Гиббса расплава при $T = 900$ K

$x(PrI_3)$	$f_{[NaI]}$	$f_{[PrI_3]}$	$-G^E$, кДж/моль
0.64	0.29	1.56	1.17 ± 1.11
0.60	0.26	1.73	1.62 ± 2.06
0.50	0.29	1.51	3.12 ± 2.17
0.40	0.35	1.29	3.91 ± 1.08
0.30	0.46	0.72	4.84 ± 1.15
0.20	0.67	0.36	3.98 ± 1.27
0.10	0.75	0.27	2.92 ± 0.54

Примечание. Погрешности в G^E получены по правилу расчета погрешностей косвенных измерений.

Экспериментально найденные величины G^E аппроксимированы двухпараметрическим уравнением

$$G^E = x_{[PrI_3]}(1 - x_{[PrI_3]})[P_1 + P_2(2x_{[PrI_3]} - 1)], \quad (8)$$

где P_1 и P_2 – параметры Редлиха–Кистера, равные -11.96 ± 0.34 и 24.45 ± 1.09. Отметим, что введение дополнительных параметров в полином Редлиха–Кистера не приводит к увеличению точности описания экспериментальных данных. Результаты расчетов (табл. 3) свидетельствуют о том, что в изученной системе наблюдаются отрицательные отклонения от поведения идеального расплава. О сходной тенденции сообщалось в работе [12] для расплава бинарной системы NaI–DyI_3. По нашему мнению, в случае системы NaI–PrI_3 отклонения от идеальности могут быть объяснены аналогичными соображениями, высказанными в [12].

Работа выполнена в рамках совместного Германо-Российского проекта "Определение термодинамических данных по галогенидам металлов" (проект 03/005 RUS).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Waymouth J.F.* Electric Discharge Lamps. Cambridge: MA, MIT Press, 1971. P. 206.
2. *Work D.E.* // Lighting Res. Technol. 1981. V. 13. P. 143.
3. *Hilpert K., Niemann U.* // Thermochimica Acta. 1997. V. 299. P. 49.
4. *Markus T., Niemann U., Hilpert K.* // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. P. 372.
5. *Моталов В.Б., Кудин Л.С., Маркус Т.* // Журн. физ. хим. 2009. Т. 83. № 3. С. 418.
6. *Моталов В.Б., Кудин Л.С., Маркус Т.* // Там же. 2009. Т. 83. № 5. С. 818.
7. *Hilpert K., Ruthardt K.* // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1987. B. 91. S. 724.
8. *Kutscher J., Scneider A.* // Z. Anorg. allg. Chem. 1971. B. 386. S. 38.
9. *Hilpert K.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1984. B. 88. S. 132.
10. *Mann J.B.* // Recent Developments in Mass Spectrometry. Ed. by K. Ogata and T. Hayakawa. Tokyo: University of Tokyo Press, 1970. P. 814.
11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1984.
12. *Hilpert K., Miller M., Gerads H. and Saha B.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1990. B. 94. S. 35.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1865–1871

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 669.112:544.015.4

МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА КОЛОНИЙ ПРИ СПИНОДАЛЬНОМ РАСПАДЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ

© 2009 г. И. К. Разумов

E-mail:iraz@k66.ru

Поступила в редакцию 02.06.2008 г.

Исследован рост колоний и пластинчатых выделений, возникающих при распаде метастабильных фаз, с помощью обобщенной континуальной модели дырочного газа и методом Монте-Карло. Показано, что морфология выделений качественно изменяется при понижении температуры и существенно зависит от начального состояния (присутствие границ зерен и критических зародышей равновесных фаз). Результаты моделирования сопоставлены с кинетикой роста эвтектических колоний и морфологиями распада метастабильного аустенита.

Метастабильные фазы, соответствующие локальным минимумам энергии Гиббса сплава, долгое время оставались за рамками теоретического анализа. Классическая термодинамика не рассматривает метастабильные состояния, поскольку они отсутствуют на равновесной фазовой диаграмме. В теории же спинодального распада (spinodal decomposition, SD [1]) изучались морфологии выделений в простых моделях, где появление метастабильных фаз невозможно. Промежуточные упорядоченные состояния, обусловленные конкуренцией процессов упорядочения и распада при дальнодействующем потенциале межатомного взаимодействия, впервые исследованы в [2] с помощью полуфеноменологических уравнений Онсагера, причем результаты несколько отличались от моделирования методом Монте-Карло (Monte-Carlo, MC) [3]. Позднее появились работы [4, 5] которые можно считать развитием идей Чена и Хачатуряна [2], однако кинетика распада метастабильных фаз осталась малоисследованной.

Между тем, изучение метастабильных фаз является актуальной задачей [6]. Во-первых, не всегда ясно, какие из множества интерметаллидов [7] являются стабильными фазами, а какие метастабильны и могут претерпевать распад при ускорении диффузии, например, в условиях облучения или интенсивной пластической деформации [8]. Промежуточные упорядоченные состояния обнаружены, в частности, в сплавах Al–Mn [9], Fe–Co [10], Ni–V [11], Pt–V [7], Ti–V [3], Au–Fe [12] и др. Во-вторых, при распаде метастабильных фаз могут формироваться микроструктуры с правильной морфологией выделений, придающие сплаву особые свойства (прочность, пластичность и т.п.). К превращениям этого типа может быть отнесен эвтектоидный распад в сплавах Cd–Sn, Ti–Mn, Ti–Cr, Ti–Ni [13]. Особый интерес представляет распад метастабильного аустенита (неупорядоченный твердый раствор внедрения углерода в ГЦК-Fe), сопровождающийся ростом перлитных колоний, в результате чего изменяются свойства конструкционных сталей [14, 15].

В работе [16] с помощью уравнений диффузии исследован распад метастабильной упорядоченной фазы, спровоцированный границей зерна. Показано, что локальное понижение энергии упорядочения вблизи границы приводит к формированию цепочки эквидистантно расположенных выделений равновесных фаз, которые с течением времени прорастают в объем в форме полос одинаковой ширины. В настоящей работе более детально изучена кинетика роста колоний – как от границы зерна, так и от критических зародышей в объеме – с помощью этой модели и методом МС. Результаты континуальной модели и МС-моделирования сопоставлены с кинетикой роста эвтектических [17, 18] и эвтектоидных [14, 15] колоний.

РАСПАД МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ФАЗЫ В КОНТИНУАЛЬНОЙ МОДЕЛИ

Формулировка модели

В термодинамике сплавов [19] вид фазовой диаграммы определен зависимостью энергии Гиббса смешения сплава $f(C_A, T)$ от состава и температуры. В модели регулярного твердого раствора, в предположении взаимодействия ближайших соседей, для $f(C_A, T)$ получено выражение

$$f(C_A, T)/kT = (\Psi/2)C_A C_B + \sum_\sigma C_\sigma \ln C_\sigma, \quad \sigma = A, B, \tag{1}$$

где $\Psi = Z(2\varphi_{AB} - \varphi_{AA} - \varphi_{BB})/(kT)$ – безразмерная энергия смешения, $\varphi_{\sigma\sigma'}$ – потенциалы межатомного взаимодействия, Z – координационное чис-

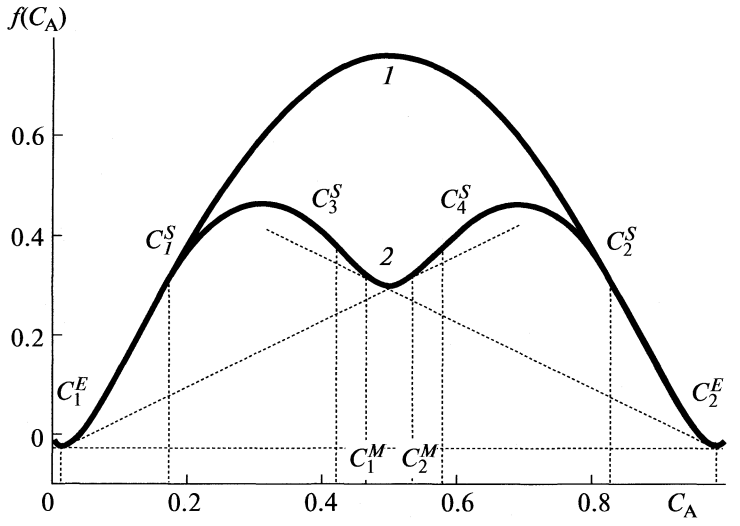


Рис. 1. Энергия Гиббса смешения сплава при $\Psi = 8.6$; $\Xi = 0$ (*1*), 5 (*2*); $C^E_{1,2}$, $C^M_{1,2}$ – пределы основного и метастабильного равновесия, $C^S_{1,2,3,4}$ – спиноды.

ло, $C_A + C_B = 1$. В этой модели распад на фазы обедненные и обогащенные одним из компонент реализуется при условии $\Psi > 4$. При фиксированной температуре распад развивается безактивационно в пределах выпуклого участка кривой $f(C_A)$ (рис. 1, кривая *1*); точки перегиба C_1^S, C_2^S называются спинодами и задают условия потери устойчивости сплава. Равновесные пределы растворимости C_1^E, C_2^E определяются общей касательной к вогнутым участкам кривой $f(C_A)$ как абсциссы точек касания.

При дальнодействующих потенциалах поведение системы может существенно изменяться; в частности, различие энергий межатомных взаимодействий на различных координационных сферах может приводить к формированию метастабильных упорядоченных фаз [2]. Ограничимся простейшим случаем упорядочения типа B2, тогда в приближении среднего поля энтальпия на один атом равна:

$$H = \sum_{\sigma, n} E_\sigma^{(n)} C_\sigma^{(n)}/4,$$

где $C_\sigma^{(n)}$, $E_\sigma^{(n)}$ – соответственно концентрации и энергии связи атомов сорта $\sigma = A, B$ в подрешетках $n = 1, 2$. Энергия связи вычисляется суммированием энергий взаимодействий с атомами "своей" и "чужой" подрешеток по всему объекту:

$$E_\sigma^{(n)}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma' = A, B} \sum_{i, m} \varphi_{\sigma\sigma'}^{(nm)}(\mathbf{q}_i) C_{\sigma'}^{(m)}(\mathbf{r} + \mathbf{q}_i). \qquad (2)$$

Учитывая быстрое убывание потенциалов $\varphi_{\sigma\sigma'}^{(nm)}$ с расстоянием, в нулевом порядке разложения по $\mathbf{q}_i$ следуя [19] получаем для $f(C_A, T)$:

$$2f(C_A, T)/kT = \Xi\eta_A\eta_B + \Psi C_A C_B + \sum_{\sigma, n} C_\sigma^{(n)} \ln C_\sigma^{(n)}, \qquad (3)$$

где $\eta_\sigma = (C_\sigma^{(1)} - C_\sigma^{(2)})/2$, $C_\sigma = (C_\sigma^{(1)} + C_\sigma^{(2)})/2$. Безразмерные энергии смешения и упорядочения Ψ и Ξ определяются соответственно суммой и разностью подрешеточных энергий смешения χ^0, χ^+ отнесенных к тепловой энергии kT:

$$\Psi = (\chi^0 + \chi^+)/kT, \quad \Xi = (\chi^0 - \chi^+)/kT,$$

$$\chi^{0(+)} = 2\Phi_{AB}^{0(+)} - \Phi_{AA}^{0(+)} - \Phi_{BB}^{0(+)},$$

$$\Phi_{\sigma\sigma'}^0 = \sum_i \varphi_{\sigma\sigma'}^{(nn)}(\mathbf{q}_i), \quad \Phi_{\sigma\sigma'}^+ = \sum_i \varphi_{\sigma\sigma'}^{(nm)}(\mathbf{q}_i), \quad m \neq n$$

Степень упорядочения η_σ можно вычислить из уравнения Брэгга–Вильямса [20]:

$$\frac{(C_\sigma - \eta_\sigma)(1 - C_\sigma - \eta_\sigma)}{(C_\sigma + \eta_\sigma)(1 - C_\sigma + \eta_\sigma)} = \exp[-2\Xi\eta_\sigma]. \qquad (4)$$

В случае $\Psi > \Xi > 4$ функция $f(C_A)$ имеет локальный минимум при $C_A = 0.5$, отвечающий метастабильному упорядоченному состоянию (рис. 1, кривая *2*). Этот минимум ответствен за появление метастабильных пределов растворимости C_1^M, C_2^M и дополнительных спинод C_3^S, C_4^S.

На рис. 2 представлена диаграмма состояния, рассчитанная по формулам (3), (4). Сплошная линии отвечают условиям равновесия фаз, штриховые – потере устойчивости сплава. Вторая спино-

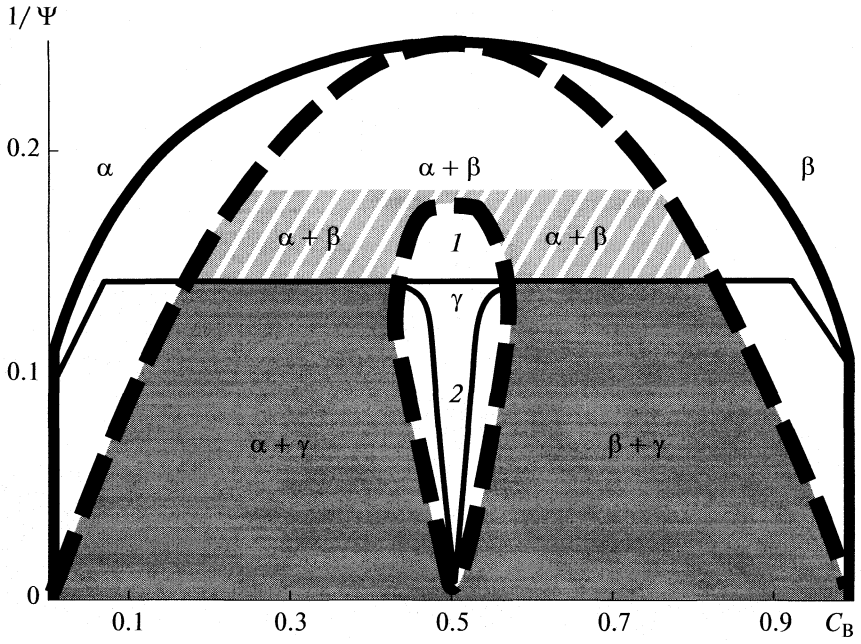


Рис. 2. Метастабильная фазовая диаграмма сплава с тенденцией упорядочения ($\Psi = 1.2\Xi$); *1* – область автокаталитического распада (колонии); *2* – область метастабильного равновесия.

даль проходит выше кривой метастабильного равновесия, что приводит к качественному различию кинетики распада в областях *1* и *2* диаграммы.

Микроскопическая формулировка уравнений кинетики распада соответствующая приближенным термодинамическим формулам (3), (4) предложена ранее в [16] и представляет собой обобщение метода дырочного газа [21] на сплавы с тенденцией упорядочения. В этой модели исходным является основное кинетическое уравнение в приближении среднего поля для системы с вакансионным механизмом обмена:

$$\frac{dC_\sigma^{(n)}}{dt}(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^{Z} \omega_\sigma^{(m)}(\mathbf{r}+\mathbf{a}_l \longrightarrow \mathbf{r}) C_V^{(n)}(\mathbf{r}) C_\sigma^{(m)}(\mathbf{r}+\mathbf{a}_l) - \\ - \omega_\sigma^{(n)}(\mathbf{r} \longrightarrow \mathbf{r}+\mathbf{a}_l) C_V^{(m)}(\mathbf{r}+\mathbf{a}_l) C_\sigma^{(n)}(\mathbf{r}), \quad (5)$$

где $C_A^{(n)} + C_B^{(n)} + C_V^{(n)} = 1$, $C_V^{(n)}$ – концентрация вакансий в подрешетке n, $C_V^{(n)} \ll C_\sigma^{(n)}$, $\mathbf{a}_l$ – радиус-векторы ближайших соседей выделенного узла $\mathbf{r}$. Частоты скачков определены равенствами

$$\omega_\sigma^{(m)}(\mathbf{r}+\mathbf{a}_l \longrightarrow \mathbf{r}) = \omega_{\sigma 0} \exp\left[(E_\sigma^{(m)}(\mathbf{r}+\mathbf{a}_l) - E_\sigma^S)/kT \right],$$

$$\omega_\sigma^{(n)}(\mathbf{r} \longrightarrow \mathbf{r}+\mathbf{a}_l) = \omega_{\sigma 0} \exp\left[(E_\sigma^{(n)}(\mathbf{r}) - E_\sigma^S)/kT \right].$$

По сути (5) выражает баланс вещества: изменение (в единицу времени) вероятности обнаружения атома сорта σ = A, B в узле $\mathbf{r}$ складывается из вероятностей перехода атомов этого сорта из всех узлов ближайшего окружения в данный узел за вычетом вероятностей обратного перехода. Энергия атома в седловой точке E_σ^S принимается постоянной. Используя приближения локально-равновесного упорядочения, локального равновесия вакансий и плавного изменения концентраций на расстояниях порядка параметра решетки, можно привести уравнение (5) к виду [16]:

$$\frac{dC_A}{dt} = -\nabla \mathbf{J}_A,$$

$$\mathbf{J}_A = M\nabla\left[\ln\left(\frac{C_B^{(1)}}{C_A^{(1)}} \right) + \frac{(E_B^{(1)} - E_A^{(1)})}{kT} \right], \quad (6)$$

где M – обобщенная подвижность, зависящая от диффузионных подвижностей и концентраций атомов и вакансий в подрешетках. При этом для описания эволюции концентраций в области межфазных границ в разложениях энергий связи (2) по $\boldsymbol{q}_i$ необходимо удерживать члены второго порядка (первый порядок отсутствует в силу симметрии решетки):

$$E_\sigma^{(n)}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma' = A, B} \Phi_{\sigma\sigma'}^0 (C_{\sigma'}^{(n)} + R^2 \Delta C_{\sigma'}^{(n)}) + \\ + \Phi_{\sigma\sigma'}^+ (C_{\sigma'}^{(m)} + R^2 \Delta C_{\sigma'}^{(m)}), \quad m \neq n.$$

Малый параметр R, имеющий смысл эффективного радиуса взаимодействия атомов, считаем константой.

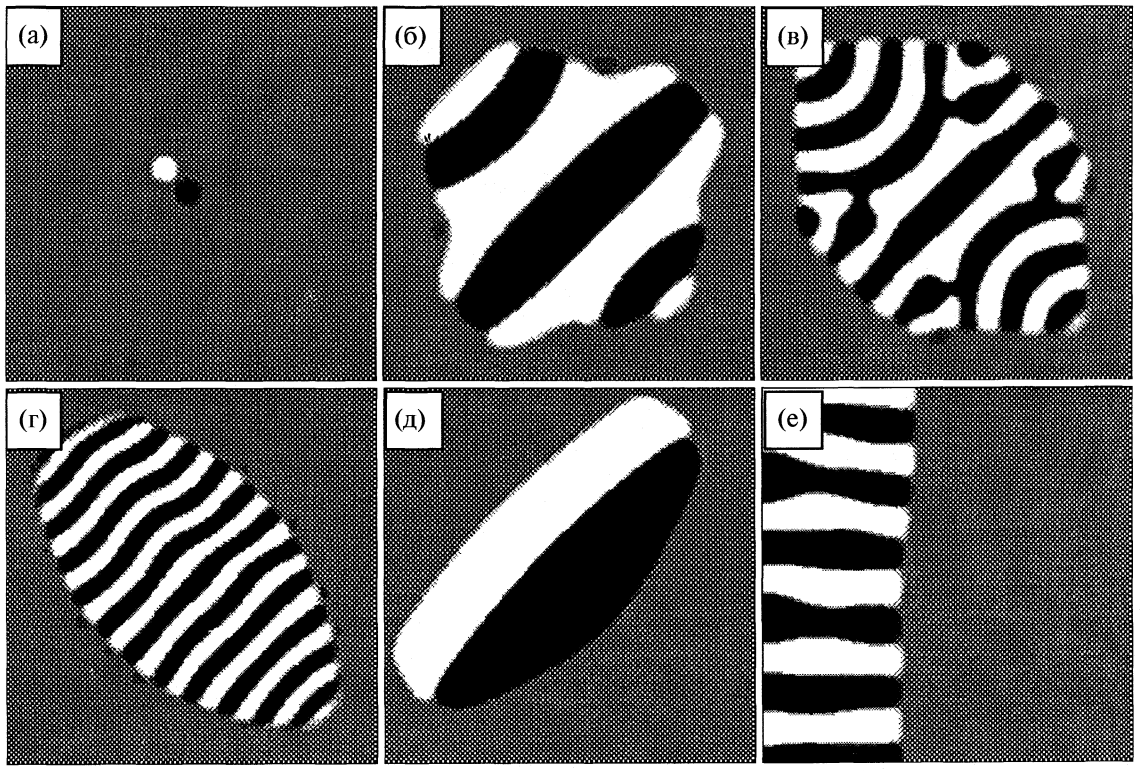


Рис. 3. Характерные морфологии выделений при распаде метастабильной фазы; а – начальное состояние, общее в случаях (б – д); $\Psi/\Xi = 1.2$ (б, в, д, е), 1.5 (г); $\Psi = 6$ (б, е), 6.6 (в), 7.8 (г), 7.2 (д); е – распад, спровоцированный понижением энергии упорядочения Ξ на 50% в приграничной области шириной $2R$.

Численное решение

Уравнение (6) решалось численно стандартным методом Рунге–Кутта на $2D$-области размера $L \times L$, $L = 100R$ в предположении, что потоки атомов через границы квадрата отсутствуют.

В расчетах представленных на рис. 3б–д начальное состояние выбрано упорядоченным (γ) с малыми гауссовыми флуктуациями состава и двумя соприкасающимися зародышами α- и β-фаз (рис. 3а). В реальных системах такие зародыши могут возникнуть спонтанно, особенно вблизи дефектов решетки. Средний состав выбран близким к эквиатомному, а температура достаточно низка, так что параметры сплава лежат в областях *1* или *2* фазовой диаграммы (рис. 2), где начальное состояние в отсутствие критических возмущений остается однородным и упорядоченным неограниченно долго. На рис. 3 фазы обедненные и обогащенные компонентом *A* обозначаются белым и черным, а упорядоченное состояние – серым цветом.

В области *1* фазовой диаграммы распад развивается автокаталитически: выделения каждой из фаз приводят к зарождению выделений другой фазы в своей окрестности. В результате возникает колония, состоящая из ламелей примерно одинаковой ширины λ, имеющих медленную эволюцию в сторону разрушения. Зависимость λ от температуры и отношения Ψ/Ξ имеет сложный характер. Так при $\Psi/\Xi = 1.2$ величина λ повышается с ростом температуры (сравним рис. 3б, в). Однако расчеты проведенные при $\Psi/\Xi = 1.5$ выявили немонотонный характер зависимости $\lambda(T)$. Во всех случаях в начале эволюции ламели ориентированы параллельно, однако в микроструктурах с $\lambda \gg R$ на более поздних стадиях наблюдается переход к дендритному росту (рис. 3в). В узкополосных микроструктурах фронт превращения более устойчив в отношении автокаталитического зарождения новых полос; типичная колония имеет эллипсоидальную форму и правильное строение (рис. 3г). Распад может быть спровоцирован также одним зародышем: в этом случае кольцевая структура, возникающая на начальной стадии, сменяется дендритным ростом.

При переохлаждении в область *2* фазовой диаграммы автокатализ выделений прекращается; одиночный зародыш остается в равновесии с γ-фазой, однако пара соприкасающихся зародышей развивается в двойную ламель (рис. 3д). Толщина ламели возрастает неограниченно, однако скорость утолщения с течением времени понижается, в то время как скорость удлинения ламели является постоянной. Такой тип распада можно назвать "игольчатым".

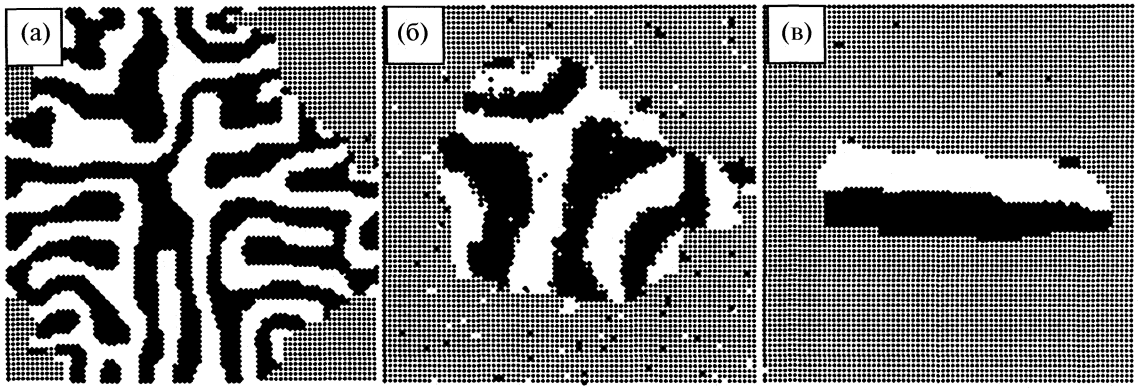


Рис. 4. Характерные морфологии выделений при распаде метастабильной фазы: результаты МС-моделирования; $\varphi_{AA}^{(1)}/\varphi_{AA}^{(2)} = 0.25$ (а), 0.09 (б, в); $-\varphi_{AA}^{(1)}/kT = 0.5$ (а), 0.083 (б), 0.125 (в).

Как показано в [16, 22], при спинодальном распаде существенна роль границ зерен (ГЗ), вблизи которых термодинамические свойства сплава могут локально изменяться. В частности, при понижении энергии упорядочения вблизи ГЗ, здесь развивается волновая стадия *SD*, и формируется цепочка выделений α- и β-фаз, которые со временем прорастают в объем зерна (рис. 3е) в виде ламелей одинаковой ширины. Формирование регулярной микроструктуры такого типа возможно как в области *1*, так и в области *2* диаграммы состояния, однако в последнем случае требуется специальный подбор параметров (ширина приграничной области, амплитуда возмущения). Наконец, если $\nabla\Psi \neq 0$ вблизи ГЗ, это приводит к однородным сегрегациям, которые провоцируют распад γ-фазы без возникновения микроструктур.

Моделирование распада методом Монте-Карло

Кинетика распада AB-сплава с ОЦК-решеткой исследовалась на квазидвумерной области ($75 \times 75 \times 1$ ячеек) с периодическими граничными условиями методом аналогичным [23]. В этой модели: 1) диффузия осуществляется посредством скачка вакансии в позицию $i = 1..Z$ одного из соседних с ней атомов; 2) вероятность скачка $\Gamma_\sigma^{(i)} \sim \exp[-\Delta E_\sigma^{(i)}/kT]$, $\sigma = A, B$; причем энергия активации скачка равна разности между энергиями атома в седловой точке и в основном состоянии $\Delta E_\sigma^{(i)} = E_{i\sigma}^S - E_{i\sigma}^{(0)}$, а сумма вероятностей всех скачков на одном шаге метода нормируется на единицу (BKL-алгоритм [24]); 3) энергия в седловой точке принимается независящей от конфигурации $E_{i\alpha}^S = E^S = \text{const}$; энергия в основном состоянии равна сумме энергий парных взаимодействий по нескольким координационным сферам: $E_{i\sigma}^{(0)} = \sum_{K,\sigma'} \varphi_{\sigma\sigma'}^{(K)} N_{\sigma'}^{(iK)}$, где $\varphi_{\sigma\sigma'}^{(k)}$ – энергия взаимодействия атомов сортов σ и σ' удаленных на расстояние K-ой координационной сферы, содержащей $N_{\sigma'}^{(iK)}$ атомов сорта σ'. Число независимых параметров модели $\varphi_{\sigma\sigma'}^{(K)}$ сокращено до двух ($\varphi_{AA}^{(K)} = \varphi_{BB}^{(K)}$, $\varphi_{AB}^{(K)} = 0$; $K = 1, 2$), что достаточно для анализа общих закономерностей распада метастабильной фазы. Отождествление с параметрами континуальной модели производится по правилу: $\Psi = -2[8\varphi_{AA}^{(1)} + 6\varphi_{AA}^{(2)}]/(kT)$; $\Xi = 2[8\varphi_{AA}^{(1)} - 6\varphi_{AA}^{(2)}]/(kT)$.

На рис. 4 представлены характерные морфологии распада метастабильной фазы при введении пары соприкасающихся зародышей α- и β-фаз в начальное состояние, параметры которого соответствуют областям *1* либо *2* фазовой диаграммы (рис. 2). Атомы сортов A и B обозначены черным и белым цветом; сплошность изображения достигнута отображением двух слоев решетки. Видно, что результаты моделирования качественно подобны предсказаниям континуальной модели: при умеренных температурах имеет место автокатализ ламелей (рис. 4а, б), ширина ламелей сложным образом зависит от T и Ψ/Ξ, в области низких T наблюдается переход к игольчатому распаду (рис. 4в). Однако при МС-моделировании не удалось получить правильной морфологии ламелей подобной рис. 3г; типичная колония имеет радиально-перистое строение (рис. 4а). Условия начала распада несколько смещены в область низких температур по сравнению с диаграммой состояния континуальной модели (рис. 2). Кроме того, для игольчатого распада можно ожидать зарождения новых полос при больших временах выдержки в результате тепловых флуктуаций состава.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модель предсказывает возможность распада метастабильных упорядоченных фаз (Al–Mn, Ti–V и др.) по механизму роста колоний, а также может оказаться полезной при анализе физически близких явлений, таких как эвтектические [17, 18] и эвтектоидные превращения [14, 15]. В работах [17, 18] показано, что фронт роста эвтектической колонии может испытывать неустойчивость; стационарный рост наблюдается в оптимальном диапазоне λ. Также из эксперимента известно, что пластины в цилиндрических колониях ледебурита ориентируются по нормали к фронту роста колонии [25] подобно рис. 3в, 4а.

Качественное сходство явления с кинетикой распада метастабильной фазы обусловлено сходной термодинамикой превращения. В обоих случаях конкурируют два термодинамических фактора, один из которых обеспечивает устойчивость гомогенного состояния относительно малых флуктуаций состава, а второй способствует распаду на равновесные фазы, в результате чего энергия Гиббса понижается. Если в процессах солидификации существует перепад температуры на фронте роста колонии, то при распаде метастабильной упорядоченной фазы локальный минимум $f(c)$ обусловлен тенденцией упорядочения вблизи эквиатомного состава.

Возможность спонтанного формирования критических зародышей не описывается континуальной моделью, однако если зародыши α- и β-фаз введены в начальное состояние, то в области их контакта возникают отличные от нуля потоки атомов, приводящие к развитию ламелей. Заметим, что при анализе эвтектических колоний 1) первоначальное значение λ задавалось периодическим распределением концентраций на границе области моделирования; 2) развитие колоний от выделений в объеме не рассматривалось, в связи с чем автокатализ ламелей проявлялся только при их расщеплении в условиях дендритного роста.

Полученные при моделировании морфологии выделений подобны также распаду метастабильного аустенита в сталях [14, 15]. При отжиге аустенита на температурах от 727 до 500°C образуются последовательно перлит, сорбит и троостит с уменьшающимся инкубационным периодом, причем толщина пластин понижается от 1 мкм (перлит) до 0.1 мкм (троостит). При отжиге на температурах ниже 500°C обедненный углеродом аустенит превращается в феррит по сдвиговому механизму. При этом в области температур $350°C < T < 500°C$ образуется верхний бейнит с перистой микроструктурой, а при $T < 350°C$ – игольчатый нижний бейнит. Границы зерен приводят к самостоятельным морфологиям, известным как полигональный и видманштеттов феррит, причем последний возникает при повышенных T. Можно видеть, что представленная модель, учитывающая конкуренцию двух термодинамических факторов Ψ и Ξ, привела к качественно близкой картине роста колоний и игольчатых выделений, что свидетельствует о физической общности и распространенности явления.

Модель предсказывает возникновение правильных перлито-подобных (рис. 3б, г) и дендритных микроструктур (рис. 3в) при охлаждении сплава в область *1* фазовой диаграммы, причем при выборе $\Psi/\Xi = 1.2$ межпластиночное расстояние λ уменьшалось с понижением T (сравним рис. 3б, в). Наблюдаемая в эксперименте смена структур перлита, сорбита и троостита и форма колоний близкая к сферической свидетельствуют о наличии автокатализа пластин, который возможен лишь при отсутствии метастабильного равновесия между аустенитом и продуктами распада. Дальнейшее понижение T приводит в область *2* фазовой диаграммы, где автокатализ ламелей прекращается и наблюдается игольчатый распад (рис. 3д), подобный бейнитному превращению. Различие областей *1* и *2* фазовой диаграммы, обусловленное несовпадением вершин спинодали и кривой метастабильного равновесия, должно быть общей особенностью многих метастабильных систем, имеющих локальный минимум $f(c)$. Ламели ориентированные по нормали к границе зерна (рис. 3е) подобны видманштеттову ферриту. Выпадение фазы на ГЗ, подобное полигональному ферриту, может быть вызвано зернограничными сегрегациями.

В отличие от уравнений диффузии, МС-моделирование учитывает спонтанные флуктуации состава, что приводит к менее правильной морфологии выделений по сравнению с континуальной моделью. Отсюда следует, что правильные колонии перлита зарождаются в относительно гомогенной среде, в то время как сильная гетерогенность нарушает регулярность ламелей. Это утверждение согласуется с технологией получения зернистого перлита из неоднородного состояния [15]. Результаты МС-моделирования и континуальной модели должны сближаться для дальнодействующих потенциалов, которые могут быть получены для конкретных систем из первопринципных расчетов [26].

Таким образом, метастабильные фазы претерпевают распад по механизму зарождения и роста перлито-подобных колоний либо игольчатых выделений из областей с нарушенной гомогенностью (границы зерна, критические зародыши равновесных фаз). Ширина ламели в колониях определяется процессом автокатализа, зависит от температуры и параметров межатомного взаимодействия. Автокатализ ламелей существует в ограниченном диапазоне температур. При низких температурах критические флуктуации состава приводят к игольчатому распаду.

Автор выражает сердечную признательность директору ЗАО "Институт квантового материаловедения", профессору Ю.Н. Горностыреву за содержательные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cahn J.W.* // Acta. Metall. 1961. V. 9. P. 795.
2. *Chen L.Q., Khachaturyan A.G.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 4681.
3. *Reinhard L., Turchi P.E.A.* // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 120.
4. *Jun Ni., Binglin Gu.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 3523.
5. *Jun Ni, Ashino T., Iwata S.* // Acta Materialla. 2000. V. 48. № 12. P. 3193.
6. *Бражкин В.В.* // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. № 7. С. 745.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: в 3 тт./Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2000.
8. *Ермаков А.Е.* // Физика металлов и металловедение. 1991. № 11. С. 4.
9. *Тейтель Е.И., Уймирн М.А., Ермаков А.Е. и др.* // Там же. 1990. № 8. С. 83.
10. *Woodcock T.G., Hermann R., Löser W.* // Calphad. 2007. V. 31. № 2. P. 256.
11. *Notthoff C., Feuerbacher B., Franz H. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 1038.
12. *Chen H., Anderson J., Ohshima K. et al.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 2342.
13. *Дубинин Г.Н.* Конструкционные, проводниковые и магнитные материалы (электроматериаловедение). М.: Наука, 1973.
14. *Счастливцев В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л.* и др./Перлит в углеродистых сталях. Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
15. Металловедение и термическая обработка стали и чугуна: Справ. изд. В 3-х т./М.Л. Бернштейн, Г.В. Курдюмов, В.С. Меськин и др./Под общ. ред. А.Г. Рахштадта, Л.М. Капуткиной, С.Д. Прошкиной, А.В. Ступова. Т. 2. Строение стали и чугуна. М.: Интермет Инжиниринг, 2005.
16. *Разумов И.К.* // Инж.-физ. журн. 2008. Т. 81, № 4. С. 789.
17. *Datye V., Langer J.S.* // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. P. 4155.
18. *Apel M., Boettger B., Diepers H.J., Steinbach I.* // J. Cryst. Growth. 2002. V. 237–239. P. 154.
19. *Кристиан Дж.* Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978.
20. *Couyet J.-F., Plapp M., Dieterich W. and Maass P.* // Advances in Physics. 2003. V. 52. № 6. P. 523.
21. Процессы взаимной диффузии в сплавах / Под ред. К.П. Гурова. М.: Наука, 1973.
22. *Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Yermakov A.Ye.* // J. of Alloys and Compounds. 2007. V. 434–435. P. 535.
23. *Soisson F., Bardu A., Martin G.* // Acta Mater. 1996. V. 44. № 9. P. 3789.
24. *Bortz A.B., Kalos M.H. and Lebowitz J.L.* // J. Comp. Phys. 1975. V. 17. P. 10.
25. *Ольшанецкий В.Е.* // МиТОМ. 2008. № 1. С. 6.
26. *Рашников В.Ф., Морозов А.А., Урцев В.Н., Горностырев Ю.Н.* // Сталь. 2007. V. 2. С. 104.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1872–1876

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК541.64:547.462.8:532.783

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КИНЕТИКА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ИЗОТРОПНАЯ ЖИДКОСТЬ–НЕМАТИК В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ 4-АЛКИЛ-4'-ЦИАНОБИФЕНИЛОВ

© 2009 г. С. В. Костромин, С. В. Бронников, В. В. Зуев

Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

E-mail: zuev@hq.macro.ru

Поступила в редакцию 09.10.2008 г.

Методами поляризационной оптической микроскопии и ИК-спектроскопии исследованы переход изотропная жидкость–нематик и кинетика роста размера капель нематической фазы в процессе этого фазового перехода для четырехкомпонентной смеси при охлаждении. Статистическое распределение размеров капель описано в рамках равновесной термодинамики необратимых процессов. В результате анализа временных зависимостей среднего диаметра капель обнаружены две стадии кинетики роста нематической фазы и количественно описаны универсальным законом роста кластеров. Показано, что в соответствии с правилом фаз Гиббса, в равновесии могут сосуществовать более одной нематические фазы, различающиеся по составу.

Развитие современной оптоэлектроники вызывает необходимость изучения кинетики фазовых переходов и фазовых реакций в сложных многокомпонентных смесях жидкокристаллических (ЖК) соединений. Оптимизация свойств составов, используемых при производстве технических устройств на основе ЖК-систем (например, дисплеев), таких как диэлектрические свойства, вязкость, температурный интервал существования и последовательность ЖК-фаз и т.д., осуществляется путем создания смесей, содержащих до нескольких десятков компонентов [1].

В настоящее время общепринято, что в многокомпонентных смесях возможно сосуществование только одной ЖК-фазы и изотропного расплава при заданных температуре и давлении, хотя правило фаз Гиббса разрешает сосуществование большего числа фаз [2]. В известной мере это положение связано с методикой оптических исследований жидких кристаллов. В физике жидких кристаллов принято правило Sackmann'a о полной смешиваемости одинаковых ЖК-фаз, проявляемых индивидуальными соединениями, что является основополагающим для идентификации фазового поведения [3]. Поэтому понятно, что поляризационно-оптические исследования текстур смесей в ЖК-состоянии не в состоянии выявить сосуществование нескольких фаз, различающихся по составу, так как при контакте фазы сливаются в одну.

Иная ситуация возможна при фазовом переходе изотропная жидкость–жидкий кристалл в процессе резкого охлаждения расплава. При этом в изотропном расплаве зарождаются капли ЖК-фазы, которые в дальнейшем увеличиваются в размерах за счет диффузионных процессов, а затем – в результате коалесценции [4]. Первая стадия происходит при постоянной температуре и давлении, при этом рост ЖК-фазы происходит вследствие уменьшения доли изотропной фазы при сохранении общей массы каждого химического компонента, т.е. здесь мы имеем дело с фазовой реакцией [2].

Фазовая реакция всегда обратима, так как при этом в каждый момент сохраняется гетерогенное равновесие. Это обстоятельство стимулировало нас использовать для статистического анализа распределения капель ЖК-фазы модель обратимой агрегации [5, 6], успешно применявшуюся ранее для описания статистического распределения размеров структурных образований в материалах различной природы: углеродной сажи [5], полиметилметакрилата [5, 6], полиамидокислоты в процессе ее превращения в полиимид [7], дрожжей и бактерий в процессе их роста [6], размеров дефектов на поверхности металлов [6].

Так как агрегаты в рамках модели представляют метастабильные образования с анизотропной "жидкоподобной" внутренней структурой [5], представляется возможным использовать предложенную модель для описания статистического распределения капель ЖК-фазы по размерам в случае перехода изотропная жидкость–нематик. В модели предполагается, что вещество в жидком состоянии непрерывно флуктуирует, создавая последовательность эквивалентных микроструктур. Структурные элементы – агрегаты – непрерывно возникают и исчезают, т.е. характеризуются конечным временем жизни. В результате возникает множество оптимизированных конфигураций

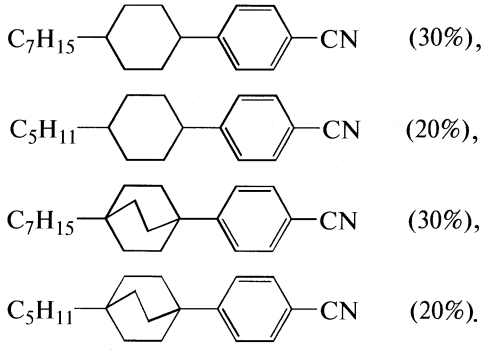
ансамблей, характеризующихся стационарным распределением размеров агрегатов, и экспериментально наблюдаемые ансамбли агрегатов демонстрируют лишь одну из множества возможных конфигураций. Условием оптимизации ансамблей является максимальное производство энтропии. В системах с флуктуационными суперструктурами квазистационарное распределение агрегатов по размерам, вероятно, способно быстро устанавливаться даже в неравновесном состоянии. Однако полное равновесие достигается лишь при термической релаксации, когда система проходит через последовательность казистационарных состояний, причем производство энтропии в релаксационных процессах минимизировано [5].

Подобный анализ позволяет выявить наличие различных статистических ансамблей микродоменов нематической фазы, соответствующих различным компонентам ЖК-смеси, независимо эволюционирующих во времени.

Для определения химического состава микродоменов ЖК-смеси использовали ИК-микроскоп-спектрометр, позволяющий получать ИК-спектры отдельных капель. Таким образом, появляется возможность показать, что при гетерогенном равновесии состав ЖК-капель различен, т.е. они представляют собой разные фазы. Цель настоящего исследования – изучение гетерогенных равновесий и кинетики фазового перехода изотропная жидкость–нематик в четырехкомпонентной ЖК-смеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованная ЖК-смесь произведена в НПО "НИОПИК" на основе модифицированных 4-алкил-4'-цианобифенилов, ее состав (см. ниже) оптимизирован для проявления ЖК-фазы нематического типа при эксплуатации в интервале температур 0–50°C (температура изотропизации 58°C):



Процесс фазового разделения при охлаждении изотропного расплава ЖК-смеси изучали с использованием цифрового фотоаппарата, подсоединенного к окуляру поляризационного оптического микроскопа Boetius (ГДР), имеющего кратность увеличения 25. Образец ЖК-смеси помещали в измерительную ячейку с плоско-параллельными гранями (зазор – 10 мкм), нагревали со скоростью 10 K/мин до изотропного расплавленного состояния, выдерживали 10 мин, а затем охлаждали со скоростью 1.3 K/мин, поддерживая скорость терморегулятором. На рис. 1 выборочно приведены микрофотографии образца в процессе фазово-

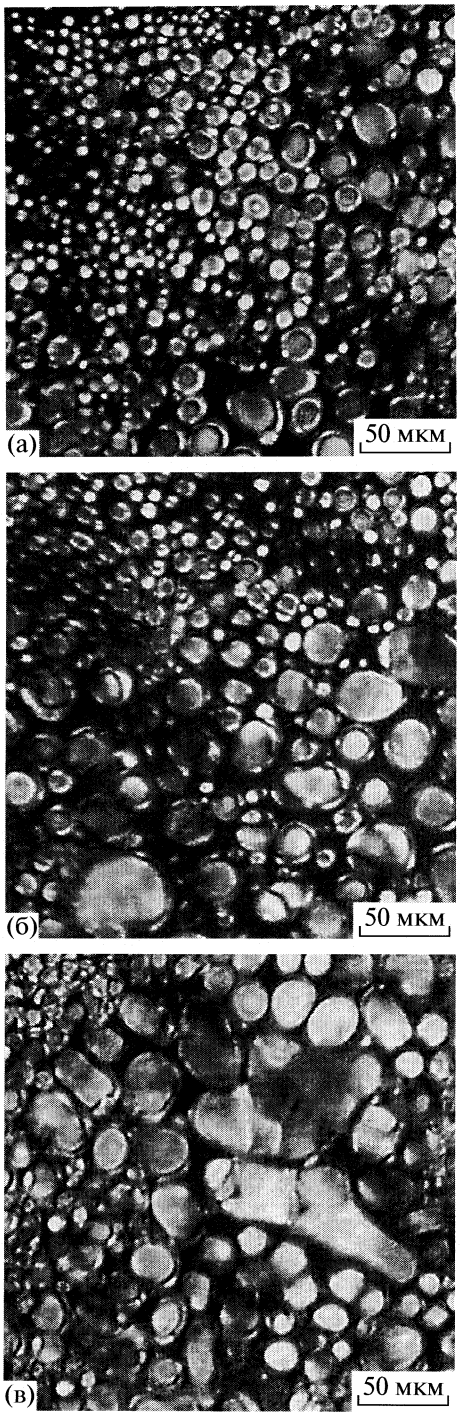


Рис. 1. Микрофотографии ЖК-смеси, полученные через 2.7 (а), 3.3 (б) и 6 с (в) с момента начала фазового разделения.

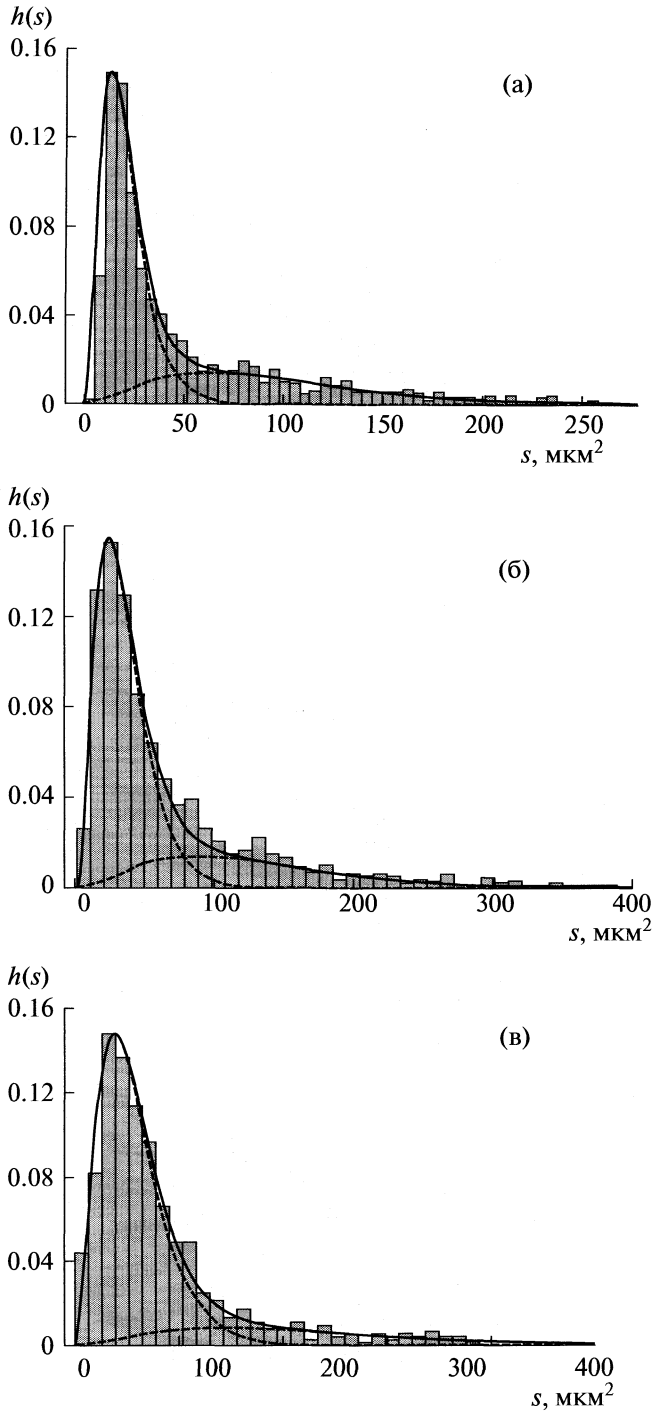


Рис. 2. Статистические распределения площади капель ЖК-смеси при 2.7 (а), 3.3 (б) и 6 с (в) с момента начала фазового разделения. Сплошной линией показано их аналитическое описание уравнением (4), пунктирными – индивидуальные распределения.

го разделения. Светлые области, имеющие форму круга, представляют упорядоченную фазу, темные – изотропную. Статистический анализ размеров элементов упорядоченной фазы производили с помощью компьютерной программы ImageTool 3.0 (Health Science Center, University of Texas, США).

Спектроскопические исследования проводились на ИК-микроскопе A 590 Bruker с терморегулируемой оптической ячейкой (терморегулятор Euroterm) соединенном с ИК-фурье-спектрометром IFS 88 Bruker. Увеличение ИК-микроскопа составляет 300 (т.е., в 12 раз превосходит увеличение оптического микроскопа), а ширина ИК-луча составляет 20 мкм. Это позволяет снимать ИК-спектры любой капли, наблюдаемой в оптическом микроскопе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 в виде гистограмм представлены результаты статистической обработки микрофотографий. Для аналитического описания полученных распределений использовали модель обратимой агрегации, в которой статистическое распределение $h(s)$ характеристического размера s агрегатов описывается уравнением [5, 6]:

$$h(s) = as^2 \exp\left(-\frac{s\Delta u_0}{kT}\right), \quad (1)$$

где a – нормирующий множитель, Δu_0 – энергия агрегации, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Выбрав в качестве характеристического размера s площадь капель нематической фазы, статистическое распределение можно характеризовать нормализованным математическим ожиданием, являющимся средней площадью $\langle s \rangle$ капель:

$$\langle s \rangle = \int_0^\infty sh(s)ds \Big/ \int_0^\infty h(s)ds = \frac{3kT}{\Delta u_0}. \quad (2)$$

Соотношение между линейным средним размером (диаметром) $\langle d \rangle$ капли и $\langle s \rangle$ определяется геометрически:

$$\langle d \rangle = 2(\langle s \rangle / \pi)^{1/2}. \quad (3)$$

Как видно из приведенных гистограмм, полученные результаты для данной ЖК-смеси не удается удовлетворительно описать в рамках единого статистического ансамбля распределения. Поэтому для описания гистограмм использовали уравнение (1), модифицированное для случая полимодального распределения в виде [6, 7]

$$h(s) = \sum_{i=1}^{i=N} a_i s_i^2 \exp\left(-\frac{s_i \Delta u_{0i}}{kT}\right), \quad (4)$$

где i – количество статистических ансамблей. Поскольку удалось успешно описать имеющиеся гистограммы в предположении $i = 2$, можно предположить, что в ЖК-системе существуют два независимых статистических ансамбля нематических капель, которые независимо эволюционируют с изменением времени и температуры. Эти ансам-

бли перестают существовать лишь тогда, когда относительная доля ЖК-фазы значительно превосходит долю изотропной жидкости. Тогда капли начинают сливаться, и переход из изотропной жидкости в нематическую фазу завершается.

Нами были записаны ИК-спектры ЖК-смеси в изотропной и нематической фазах, а также в процессе их сосуществования при фазовом переходе (рис. 3). Соединения, входящие в состав ЖК-смесей имеют близкое строение, и, следовательно, очень похожие ИК-спектры. Поэтому для выявления различий между наблюдаемыми ИК-спектрами производилось их вычитание. При этом наблюдаются различия между составом как сосуществующих ЖК-капель, так и между ними и изотропной фазой (рис. 3), т.е. нематические капли, входящие в разные статистические ансамбли, различаются по составу. Таким образом, можно утверждать, что в исследованных ЖК-смесях в переходной области между изотропной жидкостью и нематической фазой сосуществуют, как минимум, две ЖК-фазы и изотропный расплав, различающиеся между собой по химическому составу. Это не противоречит правилу фаз Гиббса, так как четырехкомпонентная система имеет при закрепленных температуре и давлении четыре степени свободы.

Ранее различия в составе изотропной и ЖК-фаз при фазовом переходе наблюдали в полимерных системах, для которых в двухфазной переходной области ЖК-капли были обогащены по сравнению с изотропным расплавам более длинными (а, следовательно, и более мезоморфогенными) олигомерами [8]. Этот эффект объяснялся тем, что в первую очередь из изотропной фазы в упорядоченную при нуклеации и последующем росте ЖК-фазы за счет диффузии переходят молекулы, обладующие большей мезоморфогенной способностью. В нашем случае подобное объяснение неприменимо (либо не столь очевидно), так как мезоморфогенная способность всех компонентов ЖК-смеси примерно одинакова. В тоже время все условия, необходимые для применимости правила фаз Гиббса, как то:

1) отсутствие химических реакций,

2) единственной рабочей координатой является объем,

3) поверхность раздела между фазами является теплопроводной, деформируемой и проницаемой для всех компонентов соблюдены.

Следует отметить, что в том случае, если в смеси присутствуют компоненты, образующие ЖК-фазы различного типа, например различные смектики, то образуются, в соответствии с правилом Гиббса, столько различных фаз, сколько компонентов присутствуют в смеси плюс изотропный расплав, содержащий все компоненты. Это является экспериментальной основой основного

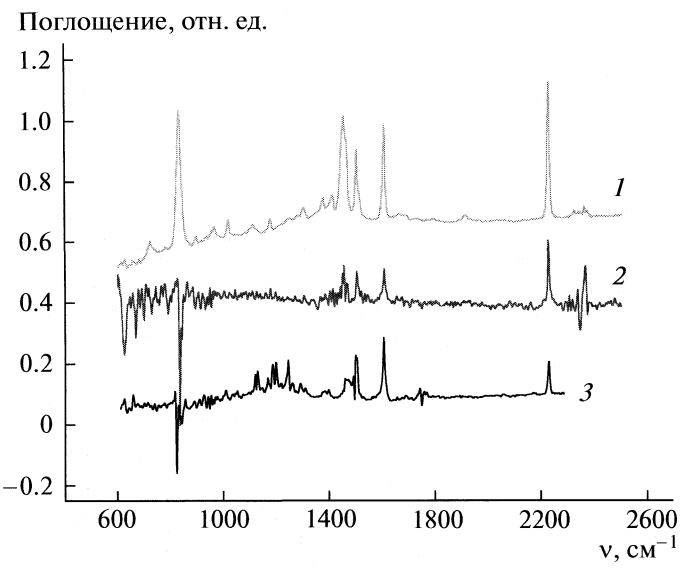


Рис. 3. ИК-спектр поглощения ЖК-смеси при 50°C в ЖК-фазе (*1*); разностный ИК-спектр капля нематик-1 против капли нематик-2 при 57°C (*2*) и разностный ИК-спектр капля нематик-1 против изотропной жидкости при 57°C (*3*).

метода идентификации типа ЖК-фазы, разработанной Закманом, и находящим многочисленные подтверждения. В то же время, поскольку данный метод основан на наблюдении оптических текстур, при сосуществовании двух идентичных по типу, но различающихся по составу ЖК-фаз, обнаружить этого не удастся, так как они будут иметь одинаковые оптические текстуры. Предложенный нами метод статистического анализа в комбинации с микроскопической ИК-спектрометрией позволил решить эту проблему. Таким образом, при гетерогенном фазовом равновесии многокомпонентной ЖК-смеси могут сосуществовать столько различных фаз, сколько позволяет правило фаз Гиббса, т.е. для нематической ЖК-смеси возможно существование более одной нематической фазы различного химического состава.

Нами была исследована кинетика фазового перехода изотропная фаза–нематик для данной ЖК-смеси при охлаждении с постоянной скоростью 1.3 К/мин. Анализ зависимостей среднего диаметра нематических капель $\langle d \rangle$ вычисленного с использованием уравнения (3), от времени t с момента начала охлаждения (рис. 4), позволил обнаружить две стадии кинетики роста нематической фазы и количественно описать их универсальным законом роста кластеров [9]

$$\langle d \rangle = ct^n. \qquad (5)$$

Из рис. 4 видно, что на первой стадии ($t < 4$ с) происходит образование и быстрый рост размеров капель, а на второй ($4 < t < 9$ с), как следует из кинетических микроскопических измерений, увеличение размера капель происходит за счет их

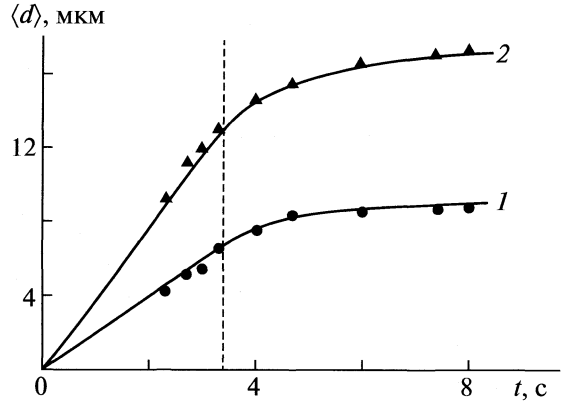


Рис. 4. Зависимости среднего диаметра ⟨*d*⟩ капель ЖК-смеси от времени с момента начала фазового разделения. *1* – первый ансамбль, *2* – второй ансамбль.

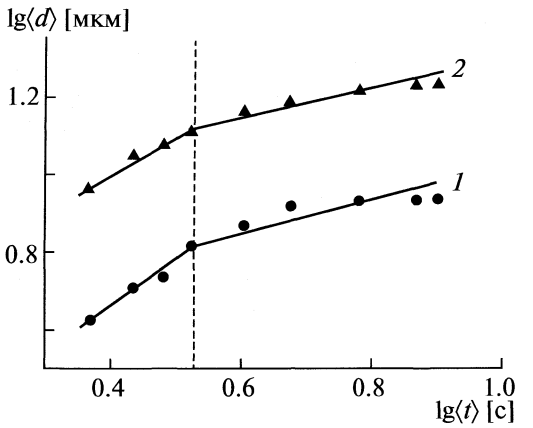


Рис. 5. Зависимости среднего диаметра ⟨*d*⟩ капель ЖК-смеси от времени с момента начала фазового разделения в логарифмических координатах. Обозначения см. рис. 4.

слияния (каолесценции). Для определения показателя степени n приведенную на рис. 4 зависимость строили в логарифмических координатах (см. рис. 5). Значения n, полученные путем линейной интерполяции, позволили установить, что первая стадия кинетики роста размеров упорядоченной фазы описывается линейной зависимостью от времени (1.15 ± 0.14 и 0.94 ± 0.09 – первый и второй статистические ансамбли соответственно), а вторая – зависимостью, пропорциональной $t^{1/3}$ (0.29 ± 0.07 и 0.30 ± 0.04 – первый и второй статистический ансамбли соответственно).

Полученные результаты согласуются с литературными данными. Две стадии кинетики роста ЖК-фазы обнаружены при экспериментальном исследовании ЖК-соединений [7, 9–12]. Согласно теоретическим представлениям, зависимость $\langle d \rangle \sim t^n$, где $n = 1$ на первой стадии, обусловлена разностью энергии Гиббса между упорядоченным и изотропным состояниями и соответствует режиму "глубокого охлаждения" [9, 13]; значение $n = 1/3$ на стадии коалесценции характеризует диффузионный механизм присоединения кластеров малого размера к большим кластерам [14]. Таким образом, кинетика роста нематической фазы многокомпонентной смеси в процессе фазового перехода изотропная жидкость–жидкий кристалл подчиняется общим закономерностям, характерным для низкомолекулярных ЖК-соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-08-00195).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Liquid Crystals / Ed. by D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
2. *Мюнстер А.* Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971. 296 с.
3. *Gray G.W., Goodby J.W.* Smectic liquid crystals-textures and structure. Glasgow: J.Wiley&Sons, 1984. 368 p.
4. *Diekmann K., Schumacher M., Stegemeyer H.* // Liq. Cryst. 1998. V. 25. № 3. P. 349.
5. *Kilian H.G., Metzler R., Zink B.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 20. P. 8697.
6. *Kilian H.G., Bronnikov S., Sukhanova T.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. № 49. P. 13575.
7. *Насонов А.Г., Бронников С.В., Диркинг И.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 427.
8. *Blumstein R.B., Stickles E.M., Blumstein A.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. 1982. V. 82. P. 205.
9. *Bray A.J.* // Adv. Phys. 2002. V. 51. № 2. P. 481.
10. *Dierking I.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 45. P. 10 642.
11. *Насонов А.Г., Бронников С.В., Раклеш К.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 651.
12. *Насонов А.Г., Козан В., Бронников С.В.* // Там же. 2008. Т. 82. № 11. С. 2025.
13. *Huisman B.A.H., Fasolino A.* // Phys. Rev. E. 2007. V. 76. P. 021706.
14. *Madras G., McCoy B.J.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. № 17. P. 8042.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1877–1883

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 547.979.733

КИНЕТИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ТРИТИАДИАЗОЛТРИ[3,4-ДИ(4-*трет*-БУТИЛФЕНИЛ)-ПИРРОЛ]МАКРОЦИКЛ – АЦЕТАТ МЕДИ(II) –ДМФА – H_2O

© 2009 г. Т. Н. Ломова*, Е. Г. Можжухина*, Е. А. Данилова, М. К. Исляйкин****

**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

***Ивановский государственный химико-технологический университет*

E-mail: tnl@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 06.04.2007 г.

Представлены результаты исследования кинетики координации макрогетероциклического соединения с увеличенной координационной полостью состава (3 + 3) McH_3, состоящего из последовательно чередующихся фрагментов 1,3,4-тиадиазола и 3,4-бис(4-*трет*-бутилфенил)пиррола, с обезвоженным $Cu(OAc)_2$ в среде ДМФА с добавками H_2O и без них. Показано, что спектрофотометрический контроль реакции возможен для диапазонов концентраций соли и лиганда соответственно $(0.175–0.55) \times 10^{-4}$ и $(0.16–0.64) \times 10^{-5}$ моль/л при температурах 288–303 K. Впервые для макроциклических лигандов экспериментально методом избыточных концентраций найдено кинетическое уравнение необычного вида с отрицательным порядком по соли и дана теоретическая интерпретация закономерностей кинетики реакции комплексообразования. Представлены количественные характеристики, а также изучена роль добавок воды в кинетике процесса комплексообразования, имеющие практическое значение для разработки оптимальных условий повышения выхода комплексов при их синтезе.

После открытия и расшифровки структуры экспериментальными и расчетными методами [1–5] новых макрогетероциклических соединений (3 + 3) на основе 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола и замещенных 1,3-дииминоизоиндолина или 2,5-дииминопирролина у этих 27 гетероаннуленов уже найдены интересные для практического применения свойства. Обнаружены и изучены лиотропный мезоморфизм у соединений с фенольными и 4-гидроксиазобензольными спейсерными группами [6], радиопротекторные свойства [7], электрокаталитическая активность в реакции восстановления кислорода [8]. Следует отметить, что соединения проявляют указанные свойства в виде комплексов с металлами, причем эффективность проявления зависит от природы катиона металла весьма существенно. Последнее справедливо также и для комплексов тиадиазол-, триазол- и изоиндолсодержащих макрогетероциклических соединений другой стехиометрии по конденсированным циклам и гетероциклам, например, для (3 + 1)- или (2 + 2)-комплексов [9, 10]. Несмотря на это обстоятельство, физико-химические свойства комплексов (3 + 3) соединений с металлами, не говоря уже о самой реакции комплексообразования, практически не изучены. Известно лишь, что в случае Ni образование комплекса проходит эффективнее в условиях темплатной сборки макрогетероцикла из гетероциклических фрагментов в отличие от других 3*d*-металлов.

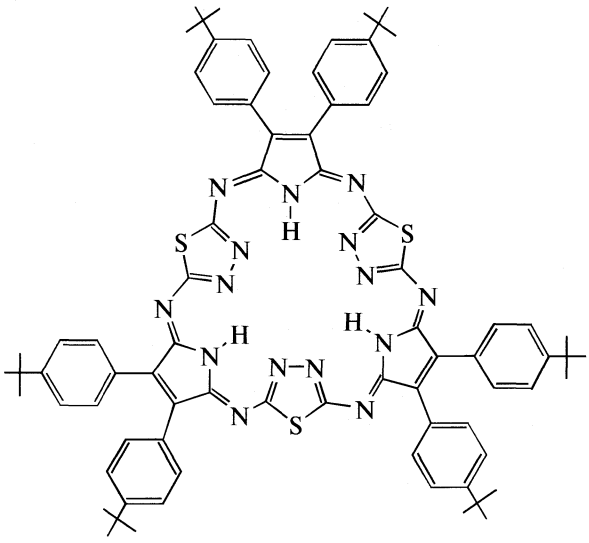
Первое количественное изучение реакции комплексообразования из готового (3 + 3) соединения проведено на примере реакции с $Ni(OAc)_2$ [11, 12]. Получены количественные данные по реакционной способности тиадиазолопорфириноида, состоящего из шести последовательно чередующихся фрагментов тиадиазола и 3,4-бис(4-*трет*-бутилфенил)пиррола, соединенных шестью азамостиками (McH_3) и показано, что реакция представляет собой ступенчатое вхождение катиона металла в координирующее пространство McH_3.

Таблица 1. Константы скорости ($k_{эф}$ и k) реакции соединения **1** с $Cu(OAc)_2$ в ДМФА с добавками H_2O

$c_{Cu(OAc)_2} \times 10^4$, моль/л	T, K	$k_{эф} \times 10^5$, $с^{-1}$	$k \times 10^{14}$, $моль^{-2}\,л^2\,с^{-1}$
0.016% H_2O			
0.35	298	4.7 ± 0.23	7.06
0.4	298	3.4 ± 0.19	
	303	29.0 ± 1.2	1.41
0.45	303	22.0 ± 0.8	
0.5	298	2.3 ± 0.14	
0.048% H_2O*			
0.175	288.5	1.37 ± 0.08	
0.225	288.5	1.2 ± 0.055	

* Константы скорости реакции второго порядка по McH_3 – $k_{эф} \times 10^5$, $моль^{-1}\,л\,с^{-1}$.

В настоящей работе представлены результаты кинетического исследования комплексообразующей способности McH_3



(McH_3, **1**)

в его реакции с $Cu(OAc)_2$ или $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ в среде ДМФА. Состав (3 + 3) у этого соединения подтвержден ранее [13–15] с помощью данных УФ-, видимой, ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии (LSIMS), а также квантово-химических расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

McH_3 синтезирован по описанной ранее методике [1]. ЭСП (хлороформ), λ_{max}, нм ($lg\varepsilon$): 265 (4.45), 328 (4.28), 428 (4.69), 452 (4.69), 515 (плечо), 552 (3.73).

Кинетику координации **1** катионами меди в среде ДМФА исследовали спектрофотометрическим методом в политермических условиях. Термостатирование реакционных смесей проводили в специальной ячейке спектрофотометра СФ-26 с погрешностью ±0.1 K. Изменение концентрации **1** фиксировали по убыли оптической плотности реакционной смеси на рабочей (оптимизированной) длине волны 420 нм, изменение состава реакционной смеси по ЭСП в области 200–900 нм на приборах СФ-26 и Agilent 8453 соответственно. Анализ на содержание Cu выполняли на атомно-абсорбционном спектрометре AAS1.

В работе использовались реактивы марки "х.ч.". Безводный ацетат меди получали перекристаллизацией $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ из водной уксусной кислоты и высушиванием при 373 K до постоянного веса. [16]. ДМФА обезвоживали по стандартной методике [17]. Содержание воды в ДМФА, определенное по методу Фишера, составляло 0.016% (0.84×10^{-2} моль/л).

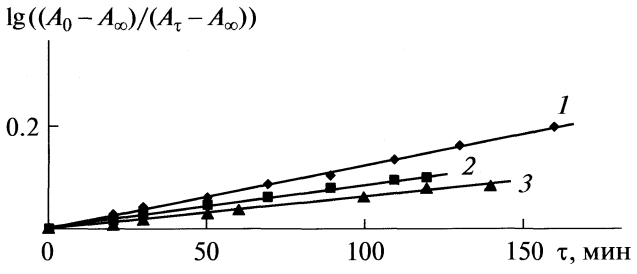


Рис. 1. Зависимости $lg((A_0 - A_\infty)/(A_\tau - A_\infty)) - \tau$ для реакции макроциклического соединения **1** с $Cu(OAc)_2$ в ДМФА – 0.016% H_2O при 298 K. $c_{Cu(OAc)_2} \times 10^5$, моль/л: 3.5 (*1*), 4.0 (*2*) и 5.0 (*3*), (ρ = = 0.997, 0.995 и 0.988 соответственно).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эффективные (опытные) константы скорости координации ($k_{эф}$, c^{-1}, табл. 1), проводимой в условиях избытка соли меди $Cu(OAc)_2$ или $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ по отношению к **1** (концентрации **1** в опытах составляли $(0.16–0.64) \times 10^{-5}$ моль/л), находили по методу наименьших квадратов (НК) оптимизацией зависимости

$$\ln\frac{A_0 - A_\infty}{A_\tau - A_\infty} = k_{эф}\tau, \qquad (1)$$

где A_0, A_τ, A_∞ – оптические плотности растворов при рабочей длине волны в моменты времени 0, τ и по окончании реакции. Линейность зависимостей в координатах уравнения (1) означает первый порядок реакции координации по концентрации **1** (рис. 1, 2).

Отрицательный порядок реакции по концентрации соли меди, приблизительно равный –2 (–1.98 при 298 K), и значения констант скорости реакции (табл. 1) находили обработкой по методу НК (рис. 3) прямолинейных зависимостей

$$lg k_{эф} = lg k + n lg[Cu(OAc)_2]. \qquad (2)$$

В табл. 1 и на рис. 1–3 приведены данные для реакции комплексообразования в среде ДМФА – 0.016% H_2O. Для выяснения влияния на реакцию воды в количестве, значительно превышающем концентрации реагентов, исследовалась также кинетика реакции координации в среде ДМФА – 0.048% (2.53×10^{-2} моль/л) H_2O (табл.1), а также кинетика реакции координации с солью меди в виде кристаллогидрата, т.е. когда молекула H_2O входит в координационную сферу комплексных молекул исходной соли (табл. 2, рис. 4). Как следует из приведенных данных, экспериментально найдено кинетическое уравнение

$$-dc_1/d\tau = k c_1^0 c_{Cu(OAc)_2}^0 \qquad (3)$$

для реакции **1** с безводным ацетатом меди(II) в среде ДМФА – 0.016% H_2O и его гидратом при добавках H_2O в ДМФА 0.048%. Для реакции с безводным ацетатом меди(II) в средах ДМФА –

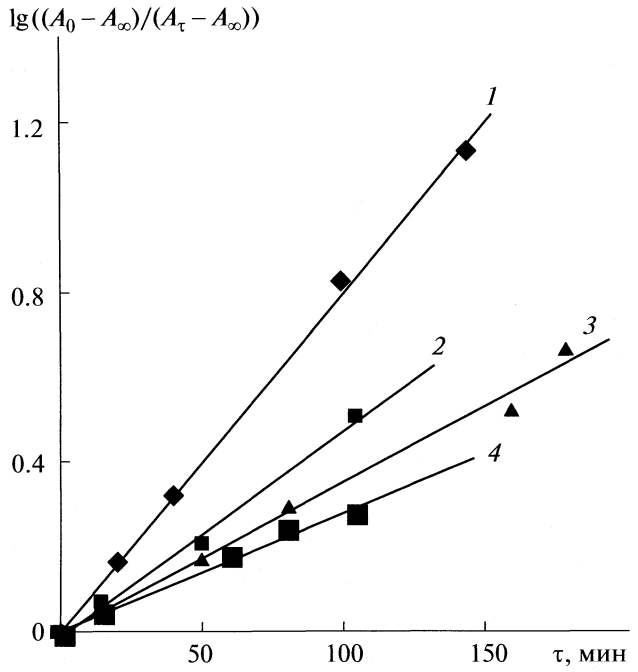


Рис. 2. Зависимости $\lg((A_0 - A_\infty)/(A_\tau - A_\infty)) - \tau$ для реакции макроциклического соединения **1** с $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ в ДМФА при 288.5 K; $c_{Cu(OAc)_2 \cdot H_2O} \times 10^5$, моль/л: 1.75 (*1*), 2.5 (*2*), 2.75 (*3*) и 3.0 (*4*), ($\rho = 0.998$, 0.995, 0.987 и 0.988 соответственно).

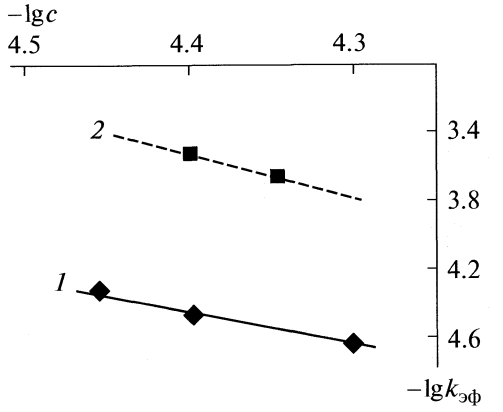


Рис. 3. Зависимости $\lg k_{эф} - \lg c_{Cu(OAc)_2}$ для реакции макроциклического соединения **1** с $Cu(OAc)_2$ в ДМФА – 0.016% H_2O при T, K: 298(*1*) и 303 (*2*), (ρ = = 0.992 и 1.0 соответственно).

0.048% H_2O в табл. 1 представлены константы второго порядка по концентрации **1**, так как линейная корреляция "концентрация реагента (в спектрофотометрическом методе – оптическая плотность) – время" наблюдается не в координатах уравнения (1), а в координатах $1/A - \tau$.

Если учесть, что для реакции комплексообразования с никелем(II) ранее определен положительный порядок по соли, равный 2 [12],

$$-dc_1/d\tau = kc_1c_{Ni(OAc)_2^2}, \quad (4)$$

то можно заключить, что порядок по соли в уравнении (3) свидетельствует о более сложном механизме комплексообразования с медью(II).

Отрицательный порядок по соли можно интерпретировать, предположив протекание в ходе образования комплекса следующих трех реакций:

$$McH_3 + 2Cu(OAc)_2 \overset{K_1}{\rightleftharpoons} McH_3 \cdot 2Cu(OAc)_2, \quad (5)$$

$$Cu(OAc)_2 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} [Cu(OAc)]^+ + OAc^-, \quad (6)$$

$$[Cu(OAc)]^+ + McH_3 \xrightarrow{k_3} McH_2Cu(OAc) + H^+. \quad (7)$$

По этой схеме реакций медленной стадии образования комплекса предшествуют равновесия нековалентного комплексообразования молекул соли с **1** и ионизации соли по ацетат-иону. По подобной схеме протекает большинство ферментативных процессов по причине наличия малых концентраций фермента по сравнению с превращаемым веществом [18]. Реакция (6) действительно имеет место в среде ДМФА. По данным работы [19] равновесие сильно смещено вправо, хотя численное значение K_2 не определено. Запись уравнения скорости для лимитирующей стадии (7) с учетом предшествующих равновесий дает суммарное уравнение скорости вида:

$$-dc_1/d\tau = k_3c_1c_{[Cu(OAc)]^+} = \\ = k_3K_1^{-1}K_2^{1/2}c_{Cu(OAc)_2}^{-3/2}c_{1 \cdot 2Cu(OAc)_2}. \quad (8)$$

В соответствии с уравнением (8) находится найденный экспериментально отрицательный порядок по соли, однако оно не совпадает в деталях с экспериментальным уравнением скорости (3), в которое входят начальные концентрации реагентов. Равновесную концентрацию $c_{1 \cdot 2Cu(OAc)_2}$ приблизительно можно приравнять к c_1^0, однако $c_{Cu(OAc)_2}$ равна $c^0_{Cu(OAc)_2} - c_{[Cu(OAc)]^+}$ из-за сдвига равновесия (6) в среде ДМФА вправо [19]. Причиной несоответствия могут быть экспериментальные условия – проведение реакции при не слишком

Таблица 2. Константы скорости реакции соединения **1** с $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ в ДМФА – 0.048% H_2O при 288.5 K

$c_{Cu(OAc)_2 \cdot H_2O} \times 10^5$, моль/л	$k_{эф} \times 10^4$, $с^{-1}$
1.75	3.1 ± 0.08 (5.35)
2.0	2.4 ± 0.16
2.25	2.0 ± 0.07
2.5	1.7 ± 0.13
2.75	1.4 ± 0.08
3.0	1.1 ± 0.07

Примечание. В скобках приведено значение $k \times 10^{13}$, моль$^{-2}$ л^2 с$^{-1}$.

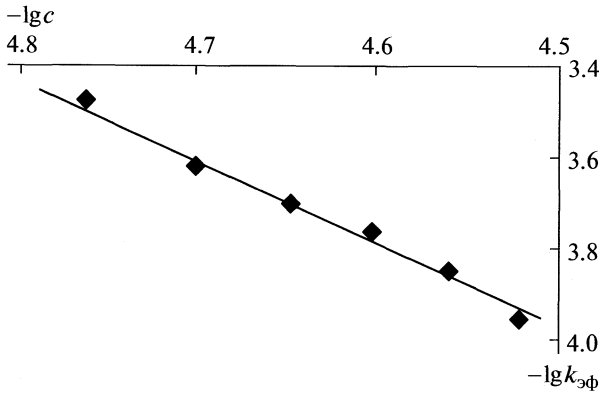


Рис. 4. Зависимость $\lg k_{эф} - \lg c_{Cu(OAc)_2}$ для реакции макроциклического соединения **1** с $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ в ДМФА – 0.048% H_2O при 288.5 K ($\rho = 0.99$).

большом избытке соли по отношению к лиганду. Избыток в среднем составлял всего один порядок – минимально возможный избыток в методе избыточных концентраций для получения констант скорости с ошибкой <10%.

Для проверки применимости схемы реакций (5)–(7) спектрофотометрически изучали реакцию комплексообразования, меняя соотношение концентраций соли и лиганда в широких пределах. Скорость реакции оценивали по времени полного превращения. По этим данным теоретически обязательное обращение зависимости скорости от концентрации соли или участки, на которых скорость не зависит от концентрации соли, обнаружены не были.

Для подтверждения природы продуктов реакции комплексообразования и ее возможного прохождения до состояния равновесия проведены специальные экспериментальные исследования. Обратимость реакции обнаружили спектрофотометрически добавлением AcOH к продуктам реакции. Сдвиг равновесия влево приводит к восстановлению исходного двухполосного ЭСП макрогетероциклического соединения 1, смещенного в сторону коротких длин волн на 12 нм.

По данным нашей работы [14] такой гипсохромный сдвиг ЭСП в присутствии кислот указывает на диссоциацию комплекса меди с **1** и связан с однократным протонированием **1**, изученным количественно спектральными методами и теоретическими расчетами. По этим данным и спектрам на рис. 5 можно заключить, что исследуемая реакция между **1** и $Cu(OAc)_2$ не относится к простому кислотно-основному превращению или катализируемой солью модификации в структуре макроцикла. Кислотно-основная реакция с основанием ацетат-ионом также исключается: ЭСП соединения **1** в ДМФА с добавками Na(OAc) в концентрациях, совпадающей по ацетат-иону с концентрациями соли меди в реакционных смесях

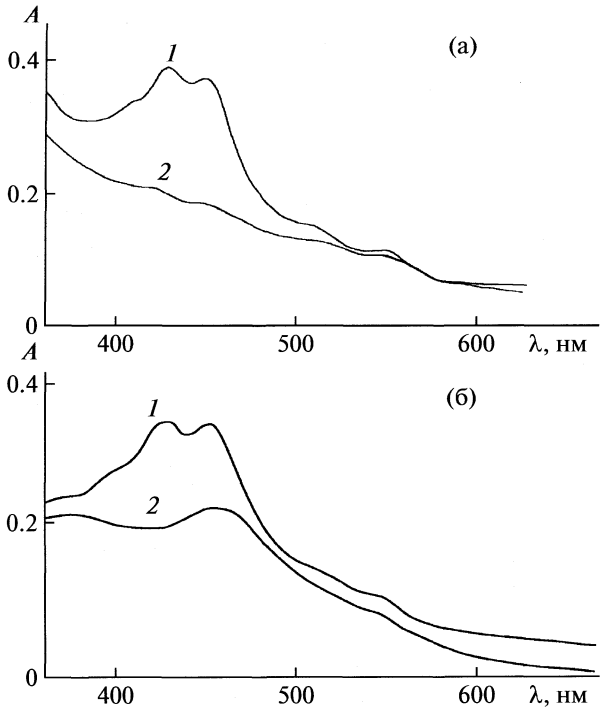


Рис. 5. Электронные спектры поглощения McH_3 (*1*) и продукта его комплексообразования (*2*) с солью никеля [12] (а) и меди (б) в ДМФА.

(табл. 1) аналогичны кривым *1* на рис. 5 и не изменяются в условиях изучения кинетики реакции.

Отсутствие полного ступенчатого комплексообразования в реакции координации **1** с Cu^{2+} доказывается спектральными данными (рис. 5). ЭСП продукта реакции резко отличается от спектра комплексов 1:3 с Ni^{2+} (рис. 5). Кроме того, разделение (методом тонкослойной хроматографии, ТСХ) и анализ соединений реакционной смеси, не достигшей состояния равновесия, после вакуумной отгонки растворителя дает следующий результат. Продукт координации Cu^{2+} представляет собой смесь трех соединений, ЭСП одного из которых совпадает со спектром **1**, с различной подвижностью при ТСХ (Silufol, $CHCl_3$): R_f равно 0.80, 0.82 и 0.83. После установления равновесия в продуктах присутствует кроме **1** лишь одно окрашенное соединение, представляющее собой по данным анализа на содержание металла $McH(Cu(OAc))_2$. Экспериментально показано, что время установления равновесия составляет в среднем 4 ч, что позволяет измерить скорость прямой реакции с хорошей точностью (табл. 1, 2). По рассмотренным данным можно записать суммарное уравнение реакции комплексообразования **1** с Cu^{2+}:

$$McH_3 + 2Cu(OAc)_2 \longleftrightarrow \longleftrightarrow McH(Cu(OAc))_2 + 2AcOH. \quad (9)$$

Для подтверждения равновесия было предпринято спектрофотометрическое титрование соединения **1** безводным ацетатом меди в среде ДМФА – 0.016% H_2O. Специфика титрования состояла в необходимости выдерживания реакционных смесей всех составов в течение 4–6 ч. По кривой титрования установлено, что равновесие можно полностью смещать из левого положения вправо в диапазоне концентраций соли 3.5×10^{-5}–5.5×10^{-5} моль/л. Константа равновесия равна $K^{298} = (1.6 \pm 1.0) \times 10^5$, $K^{303} = (3.0 \pm 1.0) \times 10^4$ моль/л. Так как $Cu(OAc)_2$ в рассматриваемом растворе подвергается диссоциации по одному из ацетат-ионов, и существует в равновесной смеси с $[Cu(OAc)(ДМФА)_5]^+$, причем концентрация последней частицы преобладает, для титрования взят диапазон концентраций соли, близкий к таковому в кинетических экспериментах. При более высоких концентрациях соли могут иметь место дополнительные равновесия диссоциации второго ацетат-иона или димеризации.

Таким образом, экспериментальная константа K по сути представляет произведение двух констант равновесий – ионизации соли и образования комплекса McH_3 с $Cu(OAc)_2$. Присутствие трех окрашенных соединений в реакционной смеси до установления равновесия и только двух – по достижении конца реакции объясняет другая схема элементарных реакций в ходе комплексообразования.

Для теоретического описания элементарных стадий и кинетики суммарной реакции (9) рассматривалась следующая схема обратимой реакции комплексообразования, согласующаяся с экспериментом.

Для прямой реакции равновесия (9)

Вначале быстро устанавливается равновесие ионизации ацетата $[Cu(OAc)_2(ДМФА)_4]$ по одному из ацидолигандов с образованием катионного сольватокомплекса $[Cu(OAc)(ДМФА)_5]^+$, в обозначении которого в дальнейшем изложении для простоты опущены молекулы растворителя. После установления указанного предравновесия проходит лимитирующая реакции координации катионного комплекса меди с лигандом **1**. Реакция комплексообразования проходит в две стадии, первая из которых также обратима:

$$[Cu(OAc)]^+ + McH_3 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} McH_2Cu(OAc) + H^+, \quad (10)$$

$$McH_2Cu(OAc) + [Cu(OAc)]^+ \xrightarrow{k_3} \xrightarrow{k_3} McH(Cu(OAc))_2 + H^+. \quad (11)$$

Для обратной реакции равновесия (9)

Лимитирующее превращение в обратной реакции равновесия (9) – диссоциация биядерного комплекса меди с **1**, образовавшегося по реакции (11), под действием выделяющихся в ходе процесса протонов также как и в случае прямой реакции равновесия (9) проходит в две стадии:

$$McH(Cu(OAc))_2 + H^+ \xrightarrow{k_4} \xrightarrow{k_4} McH_2Cu(OAc) + [Cu(OAc)]^+, \quad (12)$$

медленно

$$McH_2Cu(OAc) + H^+ \overset{K_4}{\rightleftharpoons} \overset{K_4}{\rightleftharpoons} McH_3 + [Cu(OAc)]^+, \text{ быстро.} \quad (13)$$

Скорость прямой и обратной реакций равновесия (9) лимитируется соответственно медленными стадиями (11) и (12) , где K_a – константа равновесия протонирования ацетат-иона (кислотной диссоциации AcOH):

$$-dc_{McH_2Cu(OAc)}/d\tau = -dc_1/d\tau = k_3 c_{McH_2Cu(OAc)} c_{[Cu(OAc)]^+} = k_3 K_2 c^2_{[Cu(OAc)]^+} c_1 c^{-1}_{H^+} = K_1^2 K_2 k_3 c_1 c^2_{Cu(OAc)_2} c^{-1}_{H^+} c^{-2}_{(OAc)^-}, \quad (14)$$

$$-dc_{McH(Cu(OAc))_2}/d\tau = k_4 c_{McH(Cu(OAc))_2} c_{H^+} = k_4 K_a c_{McH(Cu(OAc))_4} c_{AcOH} c^{-1}_{(OAc)^-}. \quad (15)$$

Если прямая и обратная реакции имеют одно переходное состояние, константа равновесия равна:

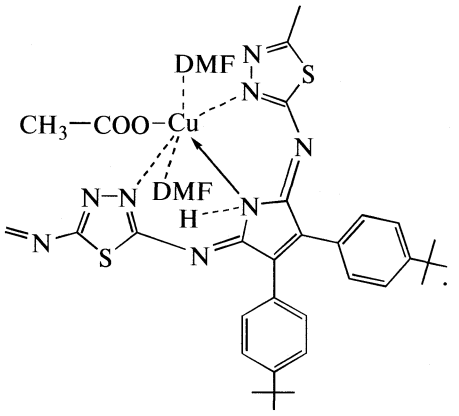
$$K' = (k_4 K_a c_{McH(Cu(OAc))2} c_{AcOH} c^{-1}_{(OAc)^-})/(K_1^2 K_2 k_3 c_1 c^2_{Cu(OAc)_2} c^{-1}_{H^+} c^{-2}_{(OAc)^-}) = \text{const}(c_{McH(Cu(OAc))_2} c^2_{AcOH})/(c_1 c^2_{Cu(OAc)_2}); \quad (16)$$

$$K = (c_{McH(Cu(OAc))_2} c^2_{AcOH})/(c_1 c^2_{Cu(OAc)_2}). \quad (17)$$

Уравнение (17) соответствует выражению для константы равновесия экспериментано установленной суммарной реакции (9), что позволяет записать общую схему процесса комплексообразования **1** с ацетатом меди:

Прямая реакция	*Уравнение*	*Обратная реакция*
Быстрое предравновесие	$Cu(OAc)_2 \overset{K_1}{\rightleftharpoons} [Cu(OAc)]^+ + (OAc)^-$	Быстрое последующее равновесие
Лимитирующая реакция	$McH_3 + 2[Cu(OAc)]^+ \longleftrightarrow McH(Cu(OAc))_2 + 2H^+$	Лимитирующая реакция
Быстрое последующее равновесие	$AcOH \longleftrightarrow H^+ + (OAc)^-$	Быстрое предравновесие

Из уравнений (11) и (12) нетрудно представить переходное состояние для реакции (9)



Таким образом, кинетика реакции комплексообразования между лигандом **1** и $Cu(OAc)_2$ адекватна теоретической схеме обратимой координации McH_3 с двумя катионами $[Cu(OAc)]^+$, в которой прямая и обратная реакции представляют собой быстрое предшествующее равновесие диссоциации сольватокомплекса по одному из ацетатионов и быстрое последующее равновесие кислотной ионизации AcOH (для обратной реакции – наоборот) относительно медленной необратимой реакции с переходным состоянием (см. выше).

Равновесие образования – диссоциации AcOH для прямой реакции равновесия кинетически незначимо.

При комплексообразовании с никелем(II) [12] реакция идет до конца с образованием трехъядерного комплекса 1:3 по всем трем координационным центрам макроциклического лиганда с расширенной по сравнению с порфином координационным центром. В случае меди(II) устойчивость биядерного комплекса с лигандом **1** уже оказывается недостаточно высокой, так что комплекс диссоциирует под действием ничтожных количеств кислоты, выделившейся в ходе реакции. Можно заключить, что причиной различий в реакциях координации является слишком большой размер катиона Cu^{2+} по сравнению с Ni^{2+} (ковалентный радиус по С.С. Бацанову равен соответственно 1.17 и 1.11 Å), подходящим по размеру к координационному пространству макроцикла. Этот вывод открывает перспективу получения полного ряда комплексов по составу 1:1, 1:2 и 1:3 при широком варьировании катионов-комплексообразователей, а также синтеза гетероядерных комплексов.

Повышение концентрации H_2O в ДМФА приводит к повышению скорости комплексообразования, так что приходится изменять внешние параметры для процесса, чтобы можно было спектрофотометрическим методом корректно измерить скорость (табл. 1). Но самое важное – переход к более высокой добавке воды приводит к смене порядка реакции по лиганду **1** с первого на второй, о чем уже упоминалась выше (рис. 6). Вероятно, что повышение порядка по макроциклическому лиганду связано с явлением его димеризации при добавлении H_2O к ДМФА.

Равновесие димеризации с константой K_1, равной 1.6×10^5 моль$^{-1}$ л изучено в работе [12]. По данным этой работы при концентрации **1** $(0.16–0.64) \times 10^{-5}$ моль/л (использовалась в настоящей работе) равновесие полностью сдвинуто в сторону мономера в среде ДМФА – 0.016% H_2O. Введение одного аква-лиганда в координационную сферу исходной соли (переход к $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$) сводит на нет влияние добавки H_2O в количестве 0.048% – порядок по макроциклическому лиганду сохраняется равным единице. Возможно, что повышенная реакционная способность аква-диметилформамидного сольватокомплекса $Cu(OAc)_2$

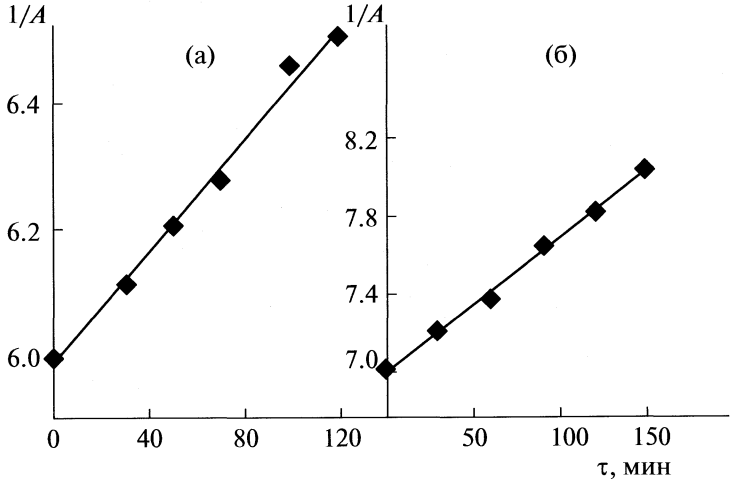


Рис. 6. Зависимости $(1/A) - \tau$ для реакции макроциклического соединения **1** с $Cu(OAc)_2$ в ДМФА – 0.048% H_2O при 288.5 K; $c_{Cu(OAc)_2} \times 10^5$, моль/л: 1.75 (а), 2.25 (б)($\rho = 0.996$, 0.994 соответственно).

способствует прохождению реакции комплексообразования с мономерной формой соединения **1**, находящейся в растворе в меньшей концентрации по сравнению с димером $(McH_3)_2$. Из рассмотренных данных следует, что для повышения выхода при синтезе комплексов соединения **1** реакцией комплексообразования содержание воды в растворителе необходимо оптимизировать.

Попытка оценить температурную зависимость констант скорости дала следующий результат. Прежде всего, специфика реакции и спектрофотометрический метод не позволили варьировать температуру опыта в широких пределах для одной и той же концентрации соли меди. Расчет энергии активации (E) реакции координации по двум значениям констант скорости k $(7.06$ и $1.41) \times 10^{-14}$ соответственно при температурах 298 и 303 K дает отрицательное значение, что, очевидно, связано с вхождением в константу скорости k двух констант равновесия (14).

Рассмотренные результаты показывают, что для реакций образования комплексов тиадиазолпорфириноидами (3 + 3) характерны, во-первых, весьма сложный механизм и, во-вторых, резкая зависимость последнего от природы катиона металла. Так как к настоящему времени известны исследования кинетики комплексообразования McH_3 лишь с двумя катионами металлов, для разработки теории реакционной способности подобных макрогетероциклических лигандов с расширенной координационной полостью и жесткой структурой остова молекулы исследования реакций комплексообразования с набором катионов необходимы в ближайшем будущем.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-33003-а и 09-03-975-р-центр-а) и Президента РАН по Программе фундаментальных исследований РАН № 18.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Islyaikin M.K., Danilova E.A., Yagodarova L.D et al.* // Org. Lett. 2001. V. 3. № 14. P. 2153.
2. *Kobayashi N., Inagaki S., Nemykin V.N. and Nonomura T.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40, № 14. P. 2710.
3. *Данилова Е.А., Исляйкин М.К.* Успехи химии порфиринов / Отв. редактор О.А. Голубчиков. СПб.: Изд-во НИИ Химии СПбГУ, 2004. Т. 4. С. 356.
4. *Исляйкин М.К., Данилова Е.А., Ягодарова Л.Д.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. № 2. С. 3.
5. *Исляйкин М.К., Бумбина Н.В., Данилова Е.А и др.* // XXIX научн. сессия Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов. 2006. Тез. докл. Иваново: ИГХТУ, 2006. С. 58.
6. *Islyaikin M.K., Danilova E.A., Bogatcheva O.V. et al.* // J. Porphyrins and Phthalocyanines. 2004. V. 8. P. 707.
7. *Елькин И.А.* Синтез и свойства металлокомплексов фталоцианинов и макрогетероциклических соединений с заместителями, содержащими трифенилметильные группы: Дис...канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2002. 133 с.
8. *Ягодарова Л.Д.* Синтез и свойства металлокомплексов макрогетероциклических соединений, содержащих три тиадиазольных и три замещенных пиррольных фрагмента: Дис...канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2003. 123 с.
9. *Rodríguez-Morgade M.S., Gema de la Torre, Torres T.* // Porphyrin Handbook / Ed. by K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard Amsterdam, Boston, L., N. Y., Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo: Academic Press, 2003. V. 15. Chapter 99. P. 125.
10. *Исляйкин М.К., Данилова Е.А., Кудрик Е.В.* // Успехи химии порфиринов / Отв. редактор О.А. Голубчиков СПб.: Изд-во НИИ Химии. СПбГУ, 1999. Т. 2. С. 300.
11. *Islyaikin M.K., Danilova E.A., Romanenko Y.V et al.* // J. Porphyrins and Phthalocyanines. 2006. 10. № 4. 5 & 6. P. 750.
12. *Ломова Т.Н., Можжухина Е.Г., Данилова Е.А., Исляйкин М.К.* // Координац. химия. 2006. Т. 32. № 11. С. 869.
13. *Исляйкин М.К., Данилова Е.А., Ягодарова Л.Д.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. № 2. С. 3.
14. *Ломова Т.Н., Суслова Е.Е., Данилова Е.А., Исляйкин М.К.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 2. С. 263.
15. *Исляйкин М.К., Хелевина О.Г., Данилова Е.А., Ломова Т.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47 . № 5. С. 35.
16. *Виноградов С.В.* Растворимость карбоксилатов меди(II) и никеля(II) в смешанных растворителях на основе карбоновых кислот и их реакционная способность при координации тетра(*n*-метоксифенил)порфина: Дис... канд. хим. наук. Иваново, 1989. С. 56.
17. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 439.
18. Неорганическая биохимия. Ред. Эйхгорн Г. Пер. с англ./ Под ред. М.Е. Вольпина, К.Б. Яцимирского М.: Мир, 1978. Т. 2.
19. *Березин Б.Д., Голубчиков О.А.* Координационная химия сольватокомплексов солей переходных металлов. / Под ред. Г. А. Крестова. М.: Наука, 1992. 236 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1884–1887

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124.7+541.126

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА ВБЛИЗИ НИЖНЕГО ПРЕДЕЛА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ В КИНЕТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ОБРЫВА ЦЕПЕЙ

© 2009 г. Н. М. Рубцов, Г. И. Цветков, В. И. Черныш

Российская академия наук, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Московская область, Черноголовка

E-mail: nmrubtss@mtu-net.ru

Поступила в редакцию 16.06.2008 г.

Показано, что кинетическая схема горения водорода вблизи нижнего предела самовоспламенения в кинетической области может быть дополнена реакциями бимолекулярного нелинейного обрыва $O + OH \longrightarrow H + O_2$ и гетерогенного развития цепей с участием адсорбированного атома водорода H_s. Проанализированы литературные данные по экспериментальному определению вероятности захвата атома водорода поверхностью кварца.

Как известно, одним из подтверждений теории разветвленно-цепных процессов (РЦП) Н.Н. Семенова является количественное описание закономерностей модельного РЦП – горения водорода вблизи нижнего предела самовоспламенения (p_1). Это – прежде всего, экспериментальные данные по изучению воспламенения и кинетики процесса при давлениях 0.095–1.2 Торр [1, 2]. Вследствие обрыва реакционных цепей на стенках реактора, отводящих значительную долю энергии рекомбинации атомов H, а также низких давлений, горение в этих опытах протекало практически без саморазогрева. Действительно, нетрудно убедиться, что в этих условиях характерное время реакции горения, даже отсчитанное после периода индукции, в тысячи раз превышает время теплоотвода из реакционной смеси. Благодаря специальной обработке поверхности и низким давлениям обрыв цепей протекал в кинетической области в отсутствие градиентов концентраций.

Количественное согласие расчетных уравнений с экспериментальными данными по кинетике процесса горения [1–3] стало образцом проверки научной теории. Результаты работ [1, 2] используются в монографиях и в курсах химической кинетики (например, [3–5]).

Результаты работ [1, 2], однако, искаженно интерпретируются авторами [6, 7].

1. Вопреки объяснениям, данным Н.Н. Семеновым, утверждается, будто обрыв цепей при указанных в [1] давлениях протекал не в кинетической области, а "имел место диффузионный режим обрыва цепей". Вместо использованного в [1, 2] выражения фундаментальной характеристики φ, соответствующего кинетической области обрыва цепей, предлагается качественно другое выражение, относящееся к диффузионной области. Поскольку характеристика φ лежит в основе других расчетных формул, использованных в [1, 2], и определяет их функциональный характер, то утверждение авторов [6] о диффузионной области обрыва цепей означает необходимость применения принципиально других расчетных выражений, известных, например, из [2, 4, 5]. Таким образом, приведенное в [1, 2] объяснение результатов эксперимента в [6] признается неправильным, т.е. отрицается согласие теории разветвленно-цепных процессов со всей совокупностью экспериментальных данных, рассмотренных в указанных работах Н.Н. Семенова.

Между тем, легко убедиться, что приведенная в [6] критика работ Н.Н. Семенова не имеет под собой оснований. Действительно, как известно (например, [2, 8]), концентрация смеси на нижнем пределе самовоспламенения определяется выражением:

$$[M]_1 = k_{\text{гет}}/2k_p f, \qquad (1)$$

где $k_{\text{гет}}$ и k_p –константы скорости разветвления и обрыва цепей, f – мольная доля O_2.

В диффузионной области обрыва цепей скорость гибели активных частиц лимитируется лишь скоростью их диффузии к стенке. Поэтому, константа $k_{\text{гет}}$ очень велика. Из уравнения (1) видно, что соответственно высока также концентрация смеси $[M]_1$ на первом пределе. Этим определяется то, что хорошо известное предельное давление (P_1) стехиометрической смеси H_2 с O_2

(например, [2, 9]) в диффузионной области обрыва цепей при 800–850 K и в реакторах, близких по размерам реактору, использованному в [1], равно 10–12 Торр, т.е. превышает измеренные в работе [1] значения на два порядка. Рассмотренные же в работах [1, 2] величины p_1 (0.095–0.1 Торр), как специально показано в [2], соответствуют именно кинетической области. Отметим, что автор [6] в работе [10] приводит измеренную им величину p_1 в диффузионной области, составляющую 7 Торр при 878 K. Это значение в 70 раз выше измеренных в [1, 2].

В диффузионной области обрыва цепей константа скорости гетерогенного обрыва в цилиндрическом реакторе определяется следующим выражением:

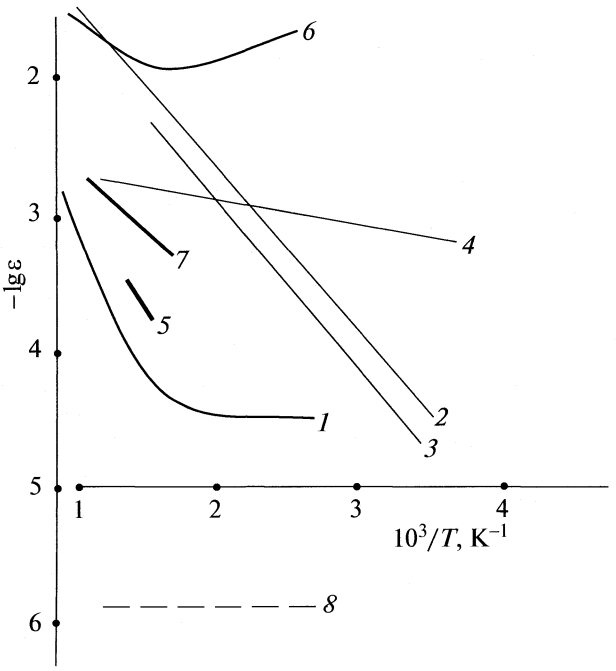
$$k_{\text{гет}} = 23.2D/d^2, \qquad (2)$$

где D – коэффициент диффузии активной частицы к поверхности, d – диаметр реактора [2, 8].

Выражения (1) и (2) позволяют по известным величинам D, k_p и d рассчитать величину p_1 в диффузионной области. Результаты такого расчета находятся в хорошем согласии с измеренными величинами предела в диффузионной области ([2] стр. 528) и соответственно на два порядка величины превышают значения, измеренные в работе [1].

Вместе с тем, автор [6] считает, что в горячем кварцевом реакторе обрыва цепей по существу нет: вероятность захвата частицы стенкой $\varepsilon = 10^{-6}$, а обрыв протекает на поверхности входного металлического вентиля, обеспечивая диффузионную область во всем реакторе. Из приведенной в работах [1, 2] величины p_1 легко убедиться, что автором [6] величина ε в десятки раз занижена (см. также рисунок). Кроме того, действие "холодного крана" должно быть идентично действию металлических стержней, которые в [17] вводили в реактор для увеличения p_1. Но в этом случае в результате сильного увеличения скорости гетерогенного обрыва значение p_1 возрастало от 0.94 до 8.2 Торр, т.е. практически до приведенной выше величины для диффузионной области (10–12 Торр). Согласно изложенному выше, величина p_1 = 0.09 Торр, ошибочно предлагаемая в [6] как первый предел в диффузионной области, не может быть таковой. Таким образом, нет оснований возражать против интерпретации Н.Н. Семеновым также по этой причине.

2. В [6] утверждается, что в области низких давлений, к которым относятся экспериментальные данные [1, 2], вакуумная смазка искажала результаты. При этом отмечено, что Н.Н. Семенов и его соавторы использовали давления выше 0.38 Торр. Оба утверждения не соответствуют действительности. Как нетрудно убедиться, величина p_1, входящая в показатель экспоненты основного расчетного выражения (24) работы [2], в разных сериях опытов лежала в интервале 0.07–0.16 Торр и при температуре 795K, к которой относятся большинство иллюстраций, составляла 0.11 Торр. Отсюда следует, что утверждение авторов [6] об искажающем влиянии смазки относится ко всем данным [1–3]. Между тем, количественное согласие приведенных в [1–3] всех экспериментальных данных с расчетными выражениями означает, что никаких искажений не было.



Зависимости ε для кварца и стекла от температуры стенки по данным: *1* – [11], *2* – [13], *3* – [12], *4* – [14], *5* – [2], *6* – [15], *7* – [16], *8* – [6].

Гипотеза автора [6] о возможном образовании ингибитора в реакции атомарного водорода со смазкой противоречит, например, результатам измерения нижнего предела самовоспламенения смеси $2H_2 + O_2$ [6, 7]. В то время как в автор [6] демонстрирует уменьшение p_1 при удалении паров смазки из реактора, в [7] представлены кинетические кривые, из которых следует, что при удалении паров смазки из реактора величина p_1, наоборот, повышается, причем более чем в 5 раз. Использование предложенной в [6] модели реактора "с пятном", на котором должен происходить эффективный гетерогенный обрыв, не объясняет этих результатов, поскольку в опытах, описанных как в [6], так и в [7], такое "пятно" существует и в обоих случаях с очевидностью должно приводить

к повышению p_1. Это означает, что данные [6, 7] взаимно исключают друг друга.

Кроме того, авторы [7] рассматривают внутреннюю поверхность металлического вентиля напуска газов как основной фактор гетерогенного обрыва: "На холодной поверхности металлического вентиля появились аномально глубокие выгорания, вызванные уменьшением ε ввиду пассивации парами воды".

Предложенные в работах Н.Н. Семенова дополнения к реакционной схеме, использованной в [1, 2], основаны на экспериментальных фактах и многократно проверенных расчетах. К этим дополнениям относятся реакции бимолекулярного нелинейного обрыва $O + OH \longrightarrow H + O_2$, а также гетерогенного развития цепей с участием адсорбированного атома водорода H_s [18]:

$$H_s + O_2 \longrightarrow HO_2,$$

$$H + HO_2 \longrightarrow 2OH,$$

$$HO_2 + HO_2 \longrightarrow H_2O_2^{(v)}$$

(индекс v означает колебательное возбуждение).

Протекание гетерогенного развития цепей было непосредственно подтверждено разными экспериментальными методами для реакций окисления водорода и дихлорсилана [19–22], в том числе, путем регистрации спектров излучения в ИК-области молекул $H_2O_2^{(v)}$ в пламени дейтерия с кислородом в реакторах, на стенках которых был предварительно адсорбирован атомарный водород. Совершенно очевидно, что непосредственная регистрация гетерогенного развития цепей в указанных работах показывает также реальность аномально глубокого выгорания [18, 23].

Хорошо известно, что реакции развития (продолжения и разветвления) реакционных цепей принципиально отличаются от реакций зарождения не только химической природой участвующих в них компонентов, но и очень большим различием их скоростей и функций в развивающемся горении [2–5]. Реакции развития цепи являются стадиями звена цепи и соответственно реализуются с той же частотой, что и само звено. Зарождение же цепи происходит намного реже, и при развившемся горении (в отсутствие положительного взаимодействия цепей) его роль незначительна [2–5, 8]. В процессе окисления H_2 скорость зарождения не влияет на критические условия самовоспламенения, на максимальную скорость реакции, на зависимость степени превращения от начальных концентраций. Поэтому в расчетных формулах, относящихся к развившемуся горению, скоростью зарождения обычно пренебрегают [2–5, 8]. Все изложенное о различии зарождения и развития цепей в равной мере относится также к реакциям гетерогенного зарождения и не известного до работ [18–23] гетерогенного развития цепей. В работе [18] по поводу этого типа реакций специально отмечено, что этот фактор "в ранее выполненных работах не учитывался". Автор же работы [6] это отрицает. Он отождествляет реакции зарождения и развития цепей, ошибочно ссылаясь на работы Н.Н. Семенова, в которых, однако, наоборот, обстоятельно объяснено качественное различие между этими реакциями [2, 3]. Объяснение этого различия приведено также в курсах химической кинетики. Поэтому "история вопроса", изложенная в [6] без учета этого различия, является искаженной.

Автор [6], таким образом, претендует на то, что он обнаружил противоречия экспериментальных данных с теорией Семенова и устранил эти противоречия, переработав теорию Семенова с помощью теории "пятна" и гипотетического ингибитора. Однако, как показано в настоящей работе, приводимые им аргументы не выдерживают критики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кармилова Л.В., Налбандян А.Б., Семенов Н.Н.* // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 10. С. 1193.
2. *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
3. *Семенов Н.Н.* Развитие теории цепных реакций и теплового взрыва. М.: Знание, 1969. 95 с.
4. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика газофазных реакций. М.: Наука, 1973. 558 с.
5. *Эмануэль Н.М., Кнорре.* Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984. 334 с.
6. *Александров Е.Н* // Физика горения и взрыва. 2006.Т. 42. № 2. С. 10.
7. *Александров Е.Н., Кузнецов Н.М., Козлов С.Н.* // Там же. 2007. Т. 43. № 5. С. 44.
8. *Налбандян А.Б., Воеводский В.В.* Механизм окисления и горения водорода. М.: Изд-во АН СССР, 1948. 180 с.
9. *Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И.* // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 3. С. 1.
10. *Александров Е.Н., Азатян В.В.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 6. С. 1358.
11. *Smith W.V.* // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 1. P. 110.
12. *Воеводский В.В., Лавровская Г.К.* // Журн. физ. химии. 1951. Т. 25. № 8. С. 1050.
13. *Treen M, Lennings K.R., Linnet J.W., Schofield D.* // Trans. Farad. Soc. 1959. V. 55. № 12. P. 2152.

14. *Поспелова И.Н., Мясников И.А.* // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. № 2. С. 390.

15. *Лавренко В.А., Чеховской А.А., Тикуш В.А.* // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 4. С. 1072.

16. *Кислюк М.У., Крылов О.В.* // Там же. 1970. Т. 11. № 5. С. 1200.

17. *Налбандян А.Б., Шубина С.М.* // Журн. физ. химии. 1946. Т. 20. С. 1249.

18. *Семенов Н.Н., Азатян В.В.* // Сб. Горение и взрыв. М.: Наука, 1972. С. 625.

19. *Азатян В.В., Кислюк М.У., Третьяков И.И., Шавард А.А.* // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 3. С. 583.

20. *Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Кадушин А.А. и др.* // Там же. 1986. Т. 27. № 2. С. 405.

21. *Карпов В.П., Рубцов Н.М., Рыжков О.Т. и др.* // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 4. С. 73.

22. *Азатян В.В., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 3. С. 402.

23. *Семенов Н.Н., Азатян В.В.* // Матер. Всесоюз. симп. по горению. М.: Наука, 1971. С. 258.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1888–1895

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

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

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ СЕМИХИНОННЫХ РАДИКАЛОВ ПО НЕСТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИКЕ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ ХИНОНИМИНОВ С ГИДРОХИНОНАМИ

© 2009 г. С. Я. Гадомский, В. Т. Варламов

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области

E-mail: varlamov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 19.06.2008 г.

Разработан новый метод определения констант скорости диспропорционирования семихинонных радикалов k_6 по кинетике цепных реакций хинониминов с гидрохинонами в нестационарном режиме. Определены величины k_6 в растворителях разной природы, в том числе в относительно малополярных растворителях, в которых гидрохиноны плохо растворимы. Для определения k_6 использована зависимость степени снижения концентрации хинонимина за определенное время (~20 с) после начала реакции (когда реакция протекает в нестационарном режиме) от скорости инициирования. Предложены приемы преодоления затруднений, обусловленных отсутствием лимитирующей стадии продолжения цепи в реакциях хинониминов с гидрохинонами. Разработанный метод нестационарной кинетики цепных реакций применен для селективного определения константы скорости диспропорционирования 2,5-дихлорсемихинонных радикалов, являющейся одной из четырех параллельно протекающих стадий обрыва цепей в цепной реакции N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина с 2,5-дихлоргидрохиноном: $k_6 = (5.8–7.1) \times 10^6$ л/(моль с) в хлорбензоле при 298 K.

Семихинонные радикалы образуются при отрыве H от гидрохинонов, а также при присоединении атома H к хинонам. Реакционная способность семихинонных радикалов и ее зависимость от природы растворителя изучены слабо, хотя такие данные представляют несомненный интерес в связи с широким использованием хинонов и гидрохинонов на практике, а также их огромной ролью при протекании некоторых жизненно важных биохимических процессов. Гидрохиноны и их смеси с фенолами и ароматическими аминами применяются в качестве антиокислительных присадок к маслам, смазкам, топливам, полимерам и т.п. [1, 2], хиноны используются в качестве ингибиторов радикальной полимеризации [3, 4]. Некоторые хиноны (убихиноны, витамины группы K) выполняют функции липидорастворимых биоантиоксидантов в биологических системах [1, 5], природные антиоксиданты – полифенолы биологического происхождения – играют важную роль в ряде биохимических процессов [1, 5–7].

Для описания сложных процессов с участием семихинонных радикалов необходимы данные о константах скорости основных реакций этих радикалов в растворителях разной природы. Одной из наиболее важных среди таких реакций является реакция диспропорционирования семихинонных радикалов, в результате которой один из радикалов окисляется в хинон, а второй радикал восстанавливается в гидрохинон. В литературе [8, 9] имеются немногочисленные данные относительно таких реакций, полученные, в основном, импульсными методами в полярных растворителях (вода, спирты). Согласно этим данным, константы скорости диспропорционирования пространственно незатрудненных семихинонных радикалов k в указанных растворителях имеют величину ~10^8 л/(моль с) и слабо зависят от природы заместителей в ароматическом ядре.

Такое значение k плохо согласуется с данными, которые мы получили при изучении цепных обратимых реакций хинониминов с 2,5-ди-*трет*-бутил- [10, 11], 2,5-диметил- [12] и 2,5-дихлоргидрохинонами [13] в хлорбензоле. Кинетические зависимости свидетельствуют о том, что константы скорости диспропорционирования семихинонных радикалов, образующихся из указанных гидрохинонов, в этом растворителе значительно ниже, чем ~10^8 л/(моль с). Мы проанализировали экспериментальные данные и пришли к заключению, что константы скорости быстро протекающих реакций диспропорционирования семихинонных радикалов в растворителях разной природы можно определять не только импульсными методами, но и на обычном спектрофотометре по кинетике цепных реакций хинониминов с гидрохинонами в нестационарном режиме.

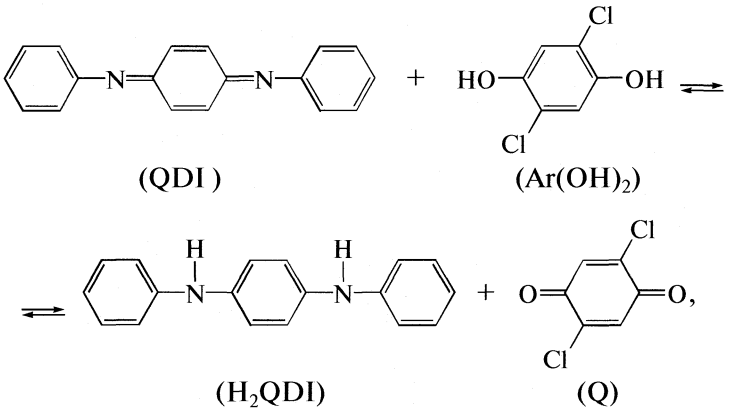
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза и очистки реагентов QDI и $Ar(OH)_2$, инициатора тетрафенилгидразина (ТРН) и растворителя хлорбензола описаны ранее [13]. Кинетические закономерности реакции изучали при 298 K с использованием термостатированной кварцевой кюветы-реактора барботажного типа (объем 8.5 мл, длина оптического пути $l = 2.0$ см, барботаж аргона), встроенной в спектрофотометр Specord UV VIS. За ходом реакции следили по расходованию QDI, регистрируя (интервал 1–10 с, вывод на компьютер) изменение оптической плотности раствора в полосе поглощения QDI при $\lambda = \text{const} = 450$, 500 или 512 нм, в зависимости от начальной концентрации QDI.

Использовали следующую методику проведения опытов. Вначале в кювету-реактор вносили необходимый объем хлорбензола (2–7.5 мл), включали барботаж Ar, после чего добавляли требуемый объем раствора $Ar(OH)_2$. Спустя 1.5–2 мин в кювету-реактор добавляли раствор инициатора ТРН (если опыт проводился в режиме инициирования), и через несколько минут (при барботаже аргона) начинали регистрацию показаний (нулевая линия). Через 30–40 с, не прерывая барботаж Ar, открывали кюветное помещение, удаляли холодильник, в течение 2–3 с добавляли аликвоту (0.50 мл) раствора QDI, реакционную смесь перемешивали, на кювету-реактор вновь устанавливали холодильник, после чего закрывали кюветное отделение. Регистрируемые с этого момента времени показания спектрофотометра использовали для построения кинетики расходования QDI. Промежуток времени между началом реакции (момент добавления QDI) и началом регистрации расходования QDI в среднем составлял 20 ± 3 с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакция QDI с $Ar(OH)_2$ протекает по стехиометрическому уравнению



где H_2QDI – N,N'-дифенил-1,4-фенилендиамин, а Q – 2,5-дихлоргидрохинон. В общем случае реакции хинониминов с гидрохинонами протекают по механизму цепных обратимых процессов [10, 11]. Такие реакции идут до тех пор, пока в системе не установится равновесие между прямой и обратной цепными реакциями [14, 15]. Для рассматриваемой реакции константа равновесия при 298 K имеет значение $K_{eq}^{298} = 92 \pm 13$ [16], т.е. обратимый характер реакции выражен слабо. В связи с этим на неглубоких стадиях реакцию можно рассматривать как одностороннюю, а для описания ее кинетики использовать механизм, в котором обратимый характер стадий не учитывается:

(*i*)	ТРН	→	$Ph_2N^{\bullet} \xrightarrow{Ar(OH)_2} Ar(OH)O^{\bullet}$	(инициирование)
(1), (–1)	$QDI + Ar(OH)_2$	→	$HQDI^{\bullet} + Ar(OH)O^{\bullet}$	(зарождение цепи)
(2), (–2)	$QDI + Ar(OH)O^{\bullet}$	→	$HQDI^{\bullet} + Q$	(продолжение цепи)
(3), (–3)	$HQDI^{\bullet} + Ar(OH)_2$	→	$H_2QDI + Ar(OH)^{\bullet}$	
(4), (–4)	$HQDI^{\bullet} + HQDI^{\bullet}$	→	$H_2QDI + QDI$	(обрыв цепи)
(–1), (1)	$HQDI^{\bullet} + Ar(OH)O^{\bullet}$	→	$QDI + Ar(OH)_2$	
(5), (–5)	$HQDI^{\bullet} + Ar(OH)O^{\bullet}$	→	$H_2QDI + Q$	(обрыв цепи)
(6), (–6)	$Ar(OH)O^{\bullet} + Ar(OH)O^{\bullet}$	→	$Ar(OH)_2 + Q$	

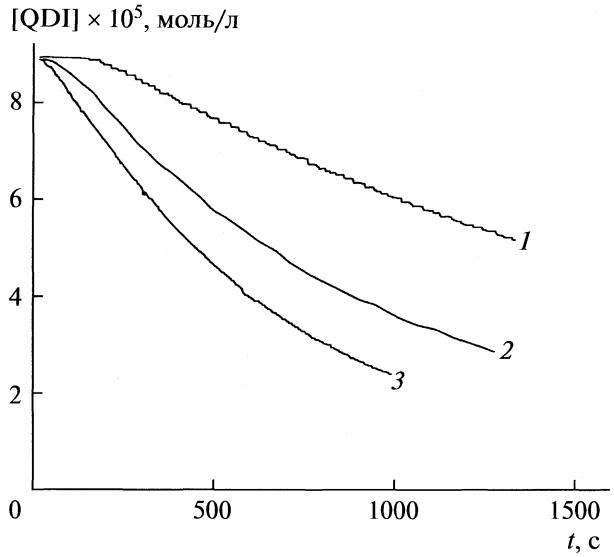


Рис. 1. Кинетические кривые расходования QDI ($[QDI]_0$ = const = 9.0×10^{-5} моль/л) в неинициированной реакции QDI с $Ar(OH)_2$ при различной начальной концентрации $Ar(OH)_2$, моль/л ($\times 10^4$): 0.90 (*1*), 1.80 (*2*), 2.70 (*3*). Хлорбензол, 298 K, барботаж Ar.

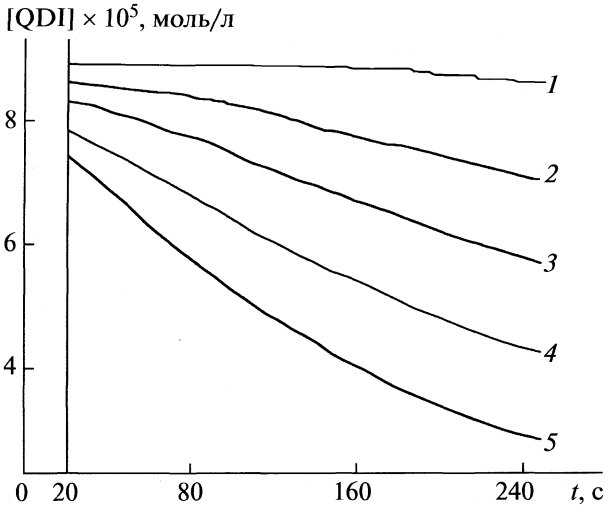


Рис. 2. Экспериментальные кривые расходования QDI в цепной реакции с $Ar(OH)_2$ в присутствии инициатора тетрафенилгидразина; $[QDI]_0 = [Ar(OH)_2]_0 = 9 \times 10^{-5}$ моль/л, скорость инициирования, $w_i \times 10^{12}$, моль/(л с): 0 (*1*), 0.88 (*2*), 2.20 (*3*), 4.38 (*4*), 8.81 (*5*). Хлорбензол, 298 K, барботаж Ar.

Здесь Ar(OH)O$^\bullet$ и HQDI$^\bullet$ – радикалы, образующиеся из 2,5-дихлоргидрохинона $Ar(OH)_2$ и N,N'-дифенил-1,4-фенилендиамина H_2QDI при отрыве от них атома H.

Кинетика реакции на начальных стадиях имеет две особенности. Во-первых, в опытах без инициатора (рис. 1) на кривых расходования QDI имеются периоды автоускорения. Длительность этих периодов зависит от концентраций реагентов, увеличиваясь при их снижении. При самых низких использовавшихся нами концентрациях QDI и $Ar(OH)_2$ ($(9–5) \times 10^{-5}$ моль/л) длительность указанных периодов составляет 3–5 мин. Вторая особенность проявляется в опытах в присутствии инициатора ТРН и заключается в том (см. рис. 2), что концентрация хинонимина QDI, фиксируемая сразу после закрывания кюветного отделения (в момент начала регистрации расходования QDI) заметно меньше, чем аналитически заданная его концентрация. За 20 ± 3 с, которые проходят от момента добавления QDI к совместному раствору $Ar(OH)_2$ с инициатором до момента начала регистрации кинетики реакции, концентрация QDI уменьшается на 10–20%, в зависимости от концентрации инициатора. Это значительно превышает то снижение концентрации QDI, которое можно ожидать на основании регистрируемой в последующем кинетики расходования QDI. Подобный эффект наблюдался нами и ранее, при изучении цепных реакций N-фенил-1,4-бензохинонмоноимина с 2,5-ди-трет-бутил- [10, 11] и 2,5-диметилгидрохинонами [12] в режиме инициированной реакции, однако эффект был слабее, поэтому мы о нем не упоминали.

Нестационарная кинетика неинициированной реакции и ее использование для оценки эффективной (суммарной) константы скорости обрыва цепей. Ранее мы отмечали [13], что путем дополнительной очистки реагентов и растворителя можно только уменьшить длительность периодов автоускорения неинициированной реакции QDI с $Ar(OH)_2$, но устранить их полностью не удается. На этом основании было сделано заключение, что главной причиной автоускоренного характера реакции (см. рис. 1) является не присутствие ингибирующих примесей, а медленное установление стационарных концентраций радикалов в системе [13].

Данный вопрос следует рассмотреть подробнее, так как это позволяет получить выражение для эффективной константы k_{term} скорости обрыва цепей во время реакции и найти численную оценку k_{term} по экспериментальным данным. Такая оценка необходима для предлагаемого метода определения k_6 как одного из слагаемых k_{term}. Обрыв цепей в рассматриваемых цепных неразветвленных реакциях протекает по квадратичному закону. Но в отличие от большинства других цепных реакций, в реакциях QDI с $Ar(OH)_2$ нет лимитирующей стадии продолжения цепи, что значительно осложняет анализ их кинетики. Так, при рассмотрении вопроса о гибели радикалов в реакциях QDI с $Ar(OH)_2$ нельзя пренебрегать скоростью ни одной из четырех стадий обрыва цепей

(–1) и (4)–(6), протекающих к тому же с участием двух видов радикалов Ar(OH)O• и HQDI•. Это означает, что для описания кинетики реакций в нестационарном режиме необходимо решение системы двух дифференциальных уравнений, составленных для этих радикалов, а такая задача решается лишь численными методами.

Чтобы упростить задачу, следует учесть, что реакция QDI с $Ar(OH)_2$ имеет очень длинные цепи (~10^5 звеньев при $T = 298$ K [13]). При таких цепях с высокой точностью выполняется равенство

$$k_2[QDI][Ar(OH)O^\bullet] = k_3[HQDI^\bullet][Ar(OH)_2], \quad (1)$$

согласно которому

$$[HQDI^\bullet] = \frac{k_2[QDI]}{k_3[Ar(OH)_2]}[Ar(OH)O^\bullet]. \quad (2)$$

Подставив (2) в уравнение стационарного режима

$$w_{i\Sigma} = 2k_1[QDI][Ar(OH)_2] + w_i =$$
$$= 2k_4[HQDI^\bullet]^2_{ст} + 2(k_{-1} + k_5) \times \quad (3)$$
$$\times [HQDI^\bullet]_{ст}[Ar(OH)O^\bullet]_{ст} + 2k_6[Ar(OH)O^\bullet]^2_{ст},$$

получим

$$2k_1[QDI][Ar(OH)_2] + w_i =$$
$$= 2\left(k_4\frac{k_2^2[QDI]^2}{k_3^2[Ar(OH)_2]^2} + k_V\frac{k_2[QDI]}{k_3[Ar(OH)_2]} + k_6\right) \times$$
$$\times [Ar(OH)O^\bullet]^2_{ст} = \quad (4)$$
$$= 2\left(k_4 + k_V\frac{k_3[Ar(OH)_2]}{k_2[QDI]} + k_6\frac{k_3^2[Ar(OH)_2]^2}{k_2^2[QDI]^2}\right) \times$$
$$\times [HQDI^\bullet]^2_{ст},$$

где $k_V = k_{-1} + k_5$, или

$$w_{i\Sigma} = 2k_1[QDI][Ar(OH)_2] + w_i =$$
$$= 2k_{Ar(OH)O}[Ar(OH)O^\bullet]^2_{ст} = 2k_{HQDI}[HQDI^\bullet]^2_{ст}, \quad (4a)$$

где $2k_{Ar(OH)O}$ и $2k_{HQDI}$ – эффективные константы скорости квадратичной гибели цепей на радикалах Ar(OH)O• и HQDI•, соответствующие множителям перед $[Ar(OH)O^\bullet]^2_{ст}$ и $[HQDI^\bullet]^2_{ст}$ в уравнении (4), а $[Ar(OH)O^\bullet]_{ст}$ и $[HQDI^\bullet]_{ст}$ – стационарные концентрации радикалов Ar(OH)O• и HQDI• во время реакции. Уравнение (4а) показывает, что в стационарном режиме задача может быть сведена к уравнению с одной переменной $[Ar(OH)O^\bullet]_{ст}$ или $[HQDI^\bullet]_{ст}$.

Рассмотрим конкретный пример: $w_i = 0$, $[QDI]_0 = [Ar(OH)_2]_0 = 9 \times 10^{-5}$ моль/л (см. рис. 1). Пренебрежем изменением концентраций QDI и $Ar(OH)_2$ за время установления стационарной концентрации радикалов и используем следующие значения констант скорости элементарных стадий, л/(моль с) [13]: $k_1 = 1.1 \times 10^{-5}$, $k_2 = 9.7 \times 10^6$, $k_3 = 1.0 \times 10^8$, $k_4 = 8 \times 10^8$, $k_V = 3 \times 10^8$. Для константы скорости реакции (6) примем величину $k_6 = 2.2 \times 10^6$ л/(моль с)[1]. Подставляя численные значения в (4а), получим

$$2 \times 8.9 \times 10^{-14} = 2 \times 3.9 \times 10^7[Ar(OH)O^\bullet]^2_{ст} =$$
$$= 2 \times 3.6 \times 10^9[HQDI^\bullet]^2_{ст}.$$

Учитывая, что скорости стадий (2) и (3) на несколько порядков превышают скорости всех остальных стадий, можно допустить, что соотношение (2) выполняется практически с самого начала реакции. Действительно, даже при малых концентрациях $[QDI]_0 \approx [Ar(OH)_2]_0 \sim 1 \times 10^{-4}$ моль/л характеристические времена стадий (2) и (3) очень малы: $\tau_2 = (k_2[QDI])^{-1} \sim 10^{-3}$ и $\tau_3 = (k_3[Ar(OH)_2])^{-1} \sim 10^{-4}$ с. В таком случае выражение (4а) для эффективных констант квадратичной гибели цепей $k_{Ar(OH)O}$ и k_{HQDI} на радикалах Ar(OH)O• и HQDI• можно считать справедливыми и на более ранних стадиях, когда реакция протекает в нестационарном режиме.

При квадратичной гибели цепей в качестве оценки времени релаксации τ можно использовать среднюю продолжительность жизни цепи в стационарном режиме $t_ц = (2k_{term}w_i)^{-1/2}$, где k_{term} – константа скорости обрыва цепей. В рассматриваемом случае $k_{HQDI} = 3.6 \times 10^9 \gg k_{Ar(OH)O} = 3.9 \times 10^7$ л/(моль с), но поскольку концентрации радикалов связаны соотношением (2), то в качестве эффективной константы скорости обрыва цепей следует использовать ту из них, которая имеет меньшее значение, т.е. $k_{term} = k_{Ar(OH)O} = 3.9 \times 10^7$ л/(моль с). Скорость образования радикалов в системе $w_i = 2k_1[QDI]_0[Ar(OH)_2]_0 = 1.8 \times 10^{-13}$ моль/(л с), а тогда $\tau = t_ц = (2k_{Ar(OH)O}w_i)^{-1/2} \approx 270$ с, что удовлетворительно согласуется с экспериментом (см. рис. 1). В присутствии инициатора τ уменьшается, так как растет w_i. По этой же причине рост концентраций реагентов приводит к уменьшению периодов автоускорения (см. рис. 1). Как показывает (4), изменение соотношения между $[QDI]_0$ и $[Ar(OH)_2]_0$ может вызвать как увеличение, так и уменьшение τ. Это также подтверждается на опыте.

Таким образом, данные по нестационарной кинетике неинициированной реакции QDI с $Ar(OH)_2$ позволяют оценить эффективную константу скорости обрыва цепей k_{term}. В качестве k_{term} можно использовать эффективную константу квадратичной гибели семихинонных радикалов

[1] Экспериментально удается получить только грубую оценку $k_6 = (2.2 \pm 2.4) \times 10^6$ л/(моль с) [13].

$k_{Ar(OH)O}$, так как времена релаксации τ, вычисленные с использованием $k_{Ar(OH)O}$, удовлетворительно согласуются с экспериментом. Значения $k_{Ar(OH)O}$ зависят от констант скорости всех стадий обрыва цепей (–1) и (4)–(6), а также от отношения констант скорости реакций продолжения цепи k_2/k_3 и концентраций реагентов [QDI]/[Ar(OH)$_2$]. Из (4) и (4а) следует также, что $k_{Ar(OH)O} > k_6$.

Нестационарная кинетика инициированной реакции при добавлении QDI в совместный раствор Ar(OH)$_2$ с инициатором. Рассчитаем по формуле (4а) стационарные концентрации радикалов Ar(OH)O$^\bullet$ в серии опытов при $[QDI]_0 = [Ar(OH)_2]_0 = 9 \times 10^{-5}$ моль/л в присутствии инициатора (см. рис. 2). Для расчета скорости инициирования за счет распада ТРН при $T = 298$ K используем выражение w_i (моль/л с) $= 3.91 \times 10^{-7}$ [ТРН] [11]. Для k_6 как одного из слагаемых $k_{Ar(OH)O}$ в (4) вновь используем оценку $k_6 = 2.2 \times 10^6$ л/(моль с) [13]:

[ТРН] $\times 10^5$, моль/л	0	0.225	0.562	1.12	2.25
$w_i \times 10^{12}$, моль/(л с)	0	0.88	2.20	4.38	8.81
$[Ar(OH)O^\bullet]_{ст} \times 10^{10}$, моль/л	0.48	1.16	1.75	2.42	3.39

Видно, что $[Ar(OH)O^\bullet]_{ст}$ очень малы и составляют величины $\sim 10^{-10}$ моль/л. Согласно методике эксперимента (см. экспериментальную часть), реакция начинается при добавлении QDI в предварительно подготовленный совместный раствор Ar(OH)$_2$ с инициатором. До начала реакции в этом растворе шел распад инициатора на радикалы $Ph_2N^\bullet$, которые взаимодействовали с Ar(OH)$_2$ и заменялись на эквивалентное количество радикалов Ar(OH)O$^\bullet$. Так как скорости генерирования радикалов $Ph_2N^\bullet$ ничтожно малы ($w_i \sim 10^{-12}$ моль/(л с)), то даже многочасовой распад инициатора не вызывает изменение концентрации Ar(OH)$_2$ в измеримой степени. Но важным является то обстоятельство, что в совместном растворе Ar(OH)$_2$ с инициатором до начала реакции накопились семихинонные радикалы Ar(OH)O$^\bullet$, которые при добавлении QDI (начало опытов) сразу же вовлекались в цепную реакцию в качестве радикалов, ведущих цепь.

Максимальные концентрации радикалов $[Ar(OH)O^\bullet]_0$ в растворах Ar(OH)$_2$ с инициатором перед началом реакции определяются не только w_i, но и величиной искомой константы скорости реакции k_6. Ориентировочные значения $[Ar(OH)O^\bullet]_0$ можно получить[2] по уравнению $[Ar(OH)O^\bullet]_0 = (w_i/(2k_6))^{1/2}$, вновь используя оценку $k_6 = 2.2 \times 10^6$ л/(моль с) [13]. Проведем такие расчеты для рассмотренной выше серии экспериментов при $[QDI]_0 = [Ar(OH)_2]_0 = 9 \times 10^{-5}$ моль/л:

$w_i \times 10^{12}$, моль/(л с)	0.88	2.20	4.38	8.81
$[Ar(OH)O^\bullet]_0 \times 10^{10}$, моль/л	4.47	7.07	9.98	14.2

Видно, что в момент добавления QDI концентрации радикалов Ar(OH)O$^\bullet$ в растворах Ar(OH)$_2$ с инициатором в 4–5 раз превосходит стационарные концентрации радикалов $[Ar(OH)O^\bullet]_{ст}$ во время опыта. Уменьшение концентрации Ar(OH)O$^\bullet$ от значения $[Ar(OH)O^\bullet]_0$ до значения $[Ar(OH)O^\bullet]_{ст}$ на начальных стадиях реакции (сразу после добавления QDI) и является причиной высоких (но быстро снижающихся) скоростей инициированной реакции в это время.

Мы провели математическое моделирование[3] кинетики расходования QDI на неглубоких стадиях, когда можно не учитывать обратимый характер реакции. Использовались следующие значения k, л/(моль с) [13]: $k_1 = 1.1 \times 10^{-5}$, $k_2 = 9.7 \times 10^6$, $k_3 = 1.0 \times 10^8$, $k_4 = 8 \times 10^8$, $k_V = 3 \times 10^8$, $k_6 = 2.2 \times 10^6$. Рассмотрены два случая. 1) Реакция начинается при смешении трех компонентов: QDI, Ar(OH)$_2$ и инициатора ТРН. 2) Реакция начинается при смешении четырех компонентов: QDI, Ar(OH)$_2$, инициатора ТРН, взятых в таких же концентрациях, как и в первом случае, а также семихинонных радикалов в концентрациях $[Ar(OH)O^\bullet]_0 = (w_i/(2k_6))^{1/2}$. На рис. 3 представлены расчетные кинетические кривые расходования QDI в опытах при $[QDI]_0 = [Ar(OH)_2]_0 = 9 \times 10^{-5}$ моль/л (сравнить с рис. 2). Видно, что кривые расходования QDI в опытах без добавок Ar(OH)O$^\bullet$ (кривые *1′–5′* на рис. 3) очень сильно отличаются от кривых расходования QDI в соответствующих опытах с добавками Ar(OH)O$^\bullet$ (кривые *1–5* на рис. 3). Из рис. 3 видно также, что расчетные концентрации QDI через 20 с после начала опытов вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными на рис. 2.

Метод определения k_6 по нестационарной кинетике инициированной цепной реакции. Описанные особенности кинетики цепной инициированной реакции QDI с Ar(OH)$_2$ в опытах, когда QDI добавляется в предварительно подготовленный совместный раствор Ar(OH)$_2$ с инициатором, положены в основу нового метода определения константы скорости k_6 диспропорционирования семихинонных радикалов Ar(OH)O$^\bullet$.

Провели серию опытов в соответствии со следующей двухэтапной методикой (см. рис. 4). На первом этапе готовили раствор Ar(OH)$_2$ с иници-

[2] Концентрации Ar(OH)$_2$ и инициатора в реакционной смеси до добавления 0.5 мл раствора QDI несколько больше, чем затем в опыте, но разница составляет всего ≈6% и при ориентировочных расчетах ее можно не учитывать.

[3] Использовалась программа KINET (химический факультет МГУ), в которой для решения жестких систем дифференциальных уравнений применяется метод Гира.

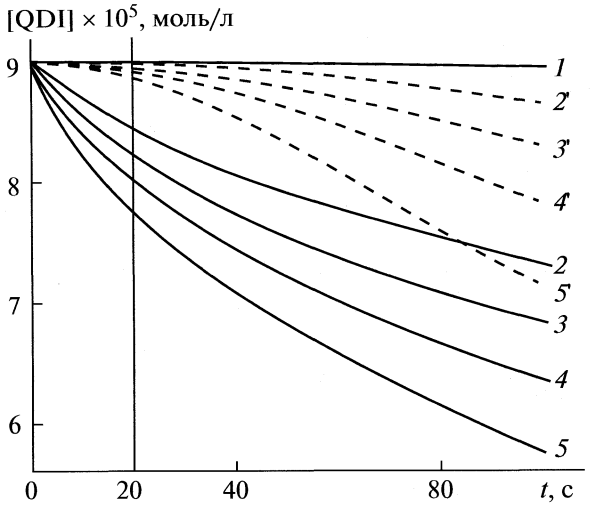


Рис. 3. Расчетные кинетические кривые расходования QDI в цепной реакции с $Ar(OH)_2$ в присутствии инициатора, полученные при математическом моделировании реакции. Скорости инициирования, $w_i \times 10^{12}$, моль/(л с): 0 (*1*), 0.88 (*2*, *2'*), 2.20 (*3*, *3'*), 4.38 (*4*, *4'*), 8.81 (*5*, *5'*); *1'*–*5'* – расходование QDI в системах QDI + $Ar(OH)_2$ + инициатор, *1*–*5* – расходование QDI в четырехкомпонентных системах QDI + $Ar(OH)_2$ + инициатор + $Ar(OH)O^•$, начальные концентрации радикалов $[Ar(OH)O^•]_0 \times 10^{10}$, моль/л: 0 (*1*), 4.47 (*2*), 7.07 (*3*), 9.98 (*4*), 14.2 (*5*). Хлорбензол, 298 K, барботаж Ar.

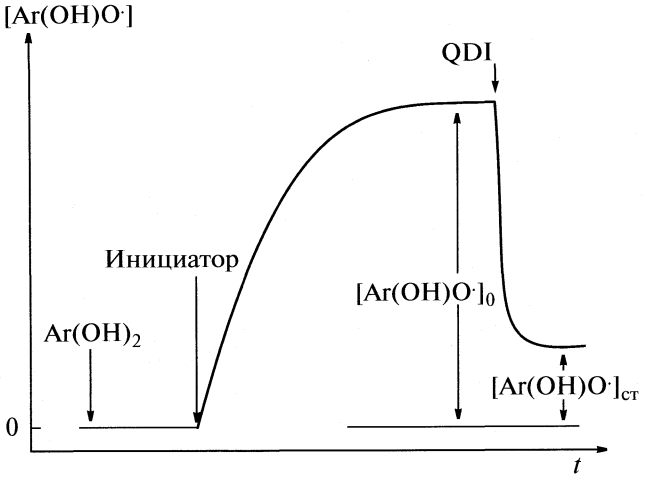


Рис. 4. Изменение концентрации семихинонных радикалов в предлагаемом методе определения k_6. Моменты добавления реагентов и инициатора отмечены стрелками.

атором ТРН с заданными концентрациями обоих компонентов. Этот раствор выдерживается при температуре опыта в течение времени t, чтобы в растворе за счет распада инициатора и последующей реакции $Ph_2N^•$ с $Ar(OH)_2$ накопились семихинонные радикалы $Ar(OH)O^•$ в концентрации, близкой к максимальной: $[Ar(OH)O^•]_0 = (w_i/(2k_6))^{1/2}$, где w_i – скорость инициирования. На втором этапе, спустя время t, к этому раствору добавляли небольшую по объему (чтобы не делать поправки) аликвоту раствора QDI требуемой концентрации. С этого момента начинается отсчет времени реакции QDI с $Ar(OH)_2$, протекающей в присутствии начальной добавки семихинонного радикала в концентрации $[Ar(OH)O^•]_0$. На рис. 4 показано изменение концентрации радикалов $Ar(OH)O^•$ на обоих этапах опыта. За ходом реакции следят по расходованию QDI, причем в момент начала слежения (т.е. спустя 20 с после начала реакции – добавления QDI) его концентрация равна $[QDI]_t$. Для определения k_6 используются результаты (набор значений $[QDI]_t$), полученные в серии опытов при постоянных концентрациях QDI и $Ar(OH)_2$, но разных w_i.

Чтобы существенно уменьшить математические трудности, эксперименты следует проводить при равных концентрациях реагентов $[QDI]_0 = [Ar(OH)_2]_0$. Только в этом случае на протяжении всего опыта сохраняется постоянным коэффициент пропорциональности между $[HQDI^•]$ и $[Ar(OH)O^•]$ в уравнении (2)

$$[HQDI^•] = \frac{k_2}{k_3}[Ar(OH)O^•] = 0.097[Ar(OH)O^•], \quad (2a)$$

а также существенно упрощается выражение для $k_{Ar(OH)O}$ в уравнениях (4) и (4а), причем значение $k_{Ar(OH)O}$ во время опыта не меняется:

$$k_{Ar(OH)O} = k_4\frac{k_2^2}{k_3^2} + k_V\frac{k_2}{k_3} + k_6 = 3.66 \times 10^7 + k_6. \quad (4б)$$

В основе принятых упрощений лежит предположение о правомерности использования уравнения длинных цепей, что, вообще говоря, не очевидно. В связи с этим нами специально методом математического моделирования проверялась правомерность использования соотношения (2а) при проведении расчетов. Результаты показали, что, например, для всех экспериментов на рис. 3 соотношение (2а) выполняется с высокой точностью практически с самого начала опытов и в течение всего указанного на рис. 3 времени.

Расходование радикалов $Ar(OH)O^•$ описывается уравнением

$$\frac{d[Ar(OH)O^•]}{dt} = w_{i\Sigma} - 2k_{Ar(OH)O}[Ar(OH)O^•]^2, \quad (5)$$

где

$$w_{i\Sigma} = w_i + 2k_1[QDI][Ar(OH)_2]. \quad (6)$$

Так как $w_i > 2k_1[QDI][Ar(OH)_2]$, то можно считать, что $w_{i\Sigma} \approx$ const и пренебречь расходованием реагентов QDI и $Ar(OH)_2$.

Интегрирование уравнения (5) при начальном условии $[Ar(OH)O^\bullet] = [Ar(OH)O^\bullet]_0$ при $t = 0$ приводит к выражению

$$[Ar(OH)O^\bullet] = [Ar(OH)O^\bullet]_{ст}\frac{Ae^{bt}+1}{Ae^{bt}-1}, \qquad (7)$$

где

$$[Ar(OH)O^\bullet]_{ст} = \{w_{i\Sigma}/(2k_{Ar(OH)O})\}^{1/2},$$

$$A = ([Ar(OH)O^\bullet]_0 + [Ar(OH)O^\bullet]_{ст})/([Ar(OH)O^\bullet]_0 - [Ar(OH)O^\bullet]_{ст}),$$

$$b = 2(2k_{Ar(OH)O}w_{i\Sigma})^{1/2} = 4k_{Ar(OH)O}[Ar(OH)O^\bullet]_{ст}.$$

Скорость цепного расходования QDI во время реакции равна скорости стадии (2).

$$-\frac{d[QDI]}{dt} = k_2[QDI][Ar(OH)O^\bullet].$$

Подставляя в это уравнение $[Ar(OH)O^\bullet]$ из (7) и интегрируя при начальном условии $[QDI] = [QDI]_0$ при $t = 0$, получим

$$\ln\frac{[QDI]_0}{[QDI]_t} = -k_2[Ar(OH)O^\bullet]_{ст}t + \frac{k_2}{2k_{Ar(OH)O}}\ln\frac{([Ar(OH)O^\bullet]_0 + [Ar(OH)O^\bullet]_{ст})\exp(4k_{Ar(OH)O}[Ar(OH)O^\bullet]_{ст}t) - ([Ar(OH)O^\bullet]_0 - [Ar(OH)O^\bullet]_{ст})}{2[Ar(OH)O^\bullet]_{ст}}. \qquad (8)$$

Значения $[QDI]_0$, $[Ar(OH)_2]_0$ и w_i в каждом опыте известны, время t задано (в нашем случае $t = 20$ с), а $[QDI]_t$ определяется экспериментально. Правая часть равенства (8), таким образом, содержит параметры $[Ar(OH)O^\bullet]_0$, $[Ar(OH)O^\bullet]_{ст}$ и $k_{Ar(OH)O}$, каждый из которых зависит только от k_6, так как все другие константы скорости известны. Таким образом, значение k_6 можно найти итерационными методами из зависимости $\ln([QDI]_0/[QDI]_t)$ от w_i для серии опытов при постоянных концентрациях QDI и $Ar(OH)_2$ и переменной w_i. На рис. 5 представлены результаты для двух серий опытов. Из этих данных получено, л/(моль с):

$$k_6 = (5.8 \pm 1.8) \times 10^6 \text{ (кривая } 1\text{)}$$

$$k_6 = (7.1 \pm 2.1) \times 10^6 \text{ (кривая } 2\text{)},$$

Как видим, результаты удовлетворительно согласуются между собой. Следует, однако, заметить, что погрешность значений k_6, находимых с использованием описанного метода, в действительности больше, чем представленные статистические ошибки при обработке данных по формуле (8), см. рис. 5. Это объясняется тем, что значения параметров $[Ar(OH)O^\bullet]_0$, $[Ar(OH)O^\bullet]_{ст}$ и $k_{Ar(OH)O}$ в уравнении (8) вычисляются на основании нескольких экспериментальных констант скорости и концентраций, при этом каждая из величин имеет свою ошибку определения.

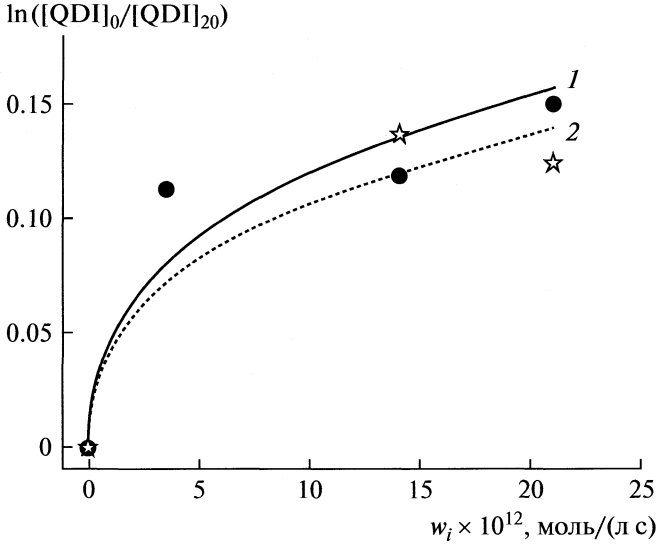


Рис. 5. Зависимости $\ln([QDI]_0/[QDI]_t)$ от w_i для серий опытов при $[QDI]_0 = [Ar(OH)_2]_0 = 9 \times 10^{-5}$ моль/л (*1*) и $[QDI]_0 = [Ar(OH)_2]_0 = 1.8 \times 10^{-4}$ моль/л (*2*). Точки – эксперимент, линия – результаты обработки экспериментальных данных по формуле (8) при значениях k, л/(моль с): $k_1 = 1.1 \times 10^{-5}$, $k_2 = 9.7 \times 10^6$, $k_3 = 1.0 \times 10^8$, $k_4 = 8 \times 10^8$, $k_V = 3 \times 10^8$. Хлорбензол, 298 K.

Итак, в настоящей работе, в дополнение к существующим методам фотохимического преддействия, последействия, прерывистого освещения [17–21], а также хемилюминесцентным методам фотохимического и кислородного последействия [20–22], предложен новый метод нестационарной кинетики цепных реакций, который впервые позволил определить константу скорости k_6 диспропорционирования семихинонных радикалов $Ar(OH)O^\bullet$ в относительно малополярном растворителе хлорбензоле. В основе метода лежит изучение кинетических закономерностей расходования одного из исходных реагентов (хинонимина QDI) в ходе его цепной инициированной реакции с гидрохиноном $Ar(OH)_2$ в нестационарном ре-

жиме. Нестационарный режим протекания реакции обусловлен присутствием в системе семихинонных радикалов, специально предварительно накопленных до опыта (в периоде преддействия) в концентрации $[Ar(OH)O^{\bullet}]_0$, превышающей их стационарную концентрацию $[Ar(OH)O^{\bullet}]_{ст}$ во время цепной реакции. Для определения k_6 используется полученная в серии экспериментов зависимость степени расходования QDI за определенное короткое время после начала реакции от скорости инициирования. Метод можно использовать при условии, что $k_{Ar(OH)O} > k_6$, где $k_{Ar(OH)O}$ – эффективная константа скорости гибели цепей на семихинонных радикалах в ходе цепной реакции.

Авторы выражают глубокую благодарность А.Н. Ивановой и Е.Т. Денисову за полезные советы.

Работа поддержана грантом в рамках программы № 1 "Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов" ОХНМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Denisov E.T., Afanas'ev I.B.* Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology, Taylor and Francis Co, 2005. 989 p.
2. *Pospisil J., Klemchuk P.P.* (Eds.), Oxidation Inhibition in Organic Materials. V. 1–2. Boca Raton: CRC Press, 1990.
3. Comprehensive Chemical Kinetics / Ed. by C.H. Bamford and C.F.H. Tipper. V. 14. Free Radical Polymerization. Amsterdam: Els. Sci. Publ. Co, 1976. 594 p.
4. *Денисов Е.Т., Азатян В.В.* Ингибирование цепных реакций. Черноголовка: ИХФЧ РАН, 1997. 268 с.
5. *Бурлакова Е.Б., Крашаков С.А., Храпова Н.Г.* // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 10. С. 151.
6. *Andersen O.M., Markham K.R.* Flavonoids Chemistry, Biochemistry and Applications. L.: Taylor & Francis, 2005. P. 1256.
7. *Burton G.A., Ingold K.U.* // Acc. Chem. Res. 1986. V. 19. P. 194.
8. *Howard J.A., Scaiano J.C.* // Landolt–Bornstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Group II: Atomic and Molecular Physics. V. 13. Subvol. d. // Ed. by K.-H. Hellwege and O. Madelung. Berlin etc.: Springer, 1984.
9. *Neta P., Grodkowski J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. V. 34. № 1. P. 109.
10. *Варламов В.Т.* // Докл. АН. 1993. Т. 332. № 4. С. 457.
11. *Варламов В.Т.* // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 6. С. 836.
12. *Антонов А.В., Варламов В.Т.* // Там же. 2006. Т. 47. № 4. С. 541.
13. *Гадомский С.Я., Варламов В.Т.* // Там же. 2009. Т. 50. № 2. С. 368.
14. *Антонов А.В., Варламов В.Т.* // Докл. АН. 2006. Т. 408. № 1. С. 63.
15. *Антонов А.В., Варламов В.Т.* // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 5. С. 849.
16. *Гадомский С.Я., Варламов В.Т.* // Там же. 2007. № 12. С. 2296.
17. *Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньон П.* Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 347 с.
18. *Багдасарьян Х.С.* Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. М.: Высш. школа, 1966. 300 с.
19. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.
20. *Денисов Е.Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. школа, 1988. 391 с.
21. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. 2-е изд. М.: Высш. школа, 1969. 432 с.
22. *Шляпинтох В.Я., Карпухин О.Н., Постников Л.М. и др.* Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М.: Наука, 1966. 370 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1896–1898

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124.7

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ЦЕПНЫХ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ ПОЛНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ С РЕГИСТРАЦИЕЙ ИЗЛУЧЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ

© 2009 г. Г. Н. Саргсян

Национальная академия наук Республики Армения, Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна, Ереван

Поступила в редакцию 01.07.2008 г.

Сконструирована и апробирована экспериментальная установка для регистрации излучения реакционной смеси, возникающего в процессе низкотемпературного газофазного окисления. Зарегистрировано излучение реакционной смеси в форме как одиночных, так и серии пульсаций.

Исследование пульсационных явлений (изменения концентрации, давления, светоизлучения, температуры и т.д.), имеющих как периодический, так и апериодический характер и проявляющихся в ходе цепных газофазных реакций окисления, является одним из наиболее актуальных и интересных направлений исследования в современной химической кинетике [1–4]. Среди методик исследования этих явлений одним из актуальных является метод, основанный на регистрации фотоизлучения реакционной смеси. Наиболее универсальным и удобным устройством для исследования таких явлений являются поточные реакторы полного перемешивания [1], в которых интенсивное перемешивание обеспечивает однородность реакционной среды. В случае цепных реакций с вырожденно-разветвленным механизмом этот способ осуществления реакции может обеспечивать равномерное распределение концентрации промежуточных продуктов, ответственных за вырожденное разветвление цепей в реакционной среде.

Цель работы – путем регистрации излучения реакционной среды провести зондирование процесса перераспределения энергии, выделяющейся при экзотермических реакциях, и оценить его возможную роль в возбуждении пульсационных явлений в реакционных средах.

Исследование процессов в данной установке проводится в "темновой" области, где обычно отсутствует светоизлучение в видимой области спектра.

Экспериментальная установка. Для регистрации излучения возбужденных частиц при низкотемпературном окислении в газовой фазе сконструирована установка. Ее основой является печь воздушного подогрева с реактором полного перемешивания в потоке с учетом необходимости понижения излучения нагревателей печи. Нагреватели в подобных установках создают сильный фон излучения в инфракрасной области, экранирующий излучение возбужденных частиц. С этой целью нагреватели печи непрерывно обдуваются потоком циркулирующего внутри печи воздуха, что понижает их температуру, но не меняет выделяемую внутрь печи мощность. Это позволяет уменьшить величину инфракрасного излучения, обусловленного нагревателями печи, и создает предпосылки регистрации излучения возбужденных частиц в этой области.

Принципиальная схема установки приведена на рис. 1. На массивном фундаменте из стального листа собрана кирпичная печка (*3*), внутренний

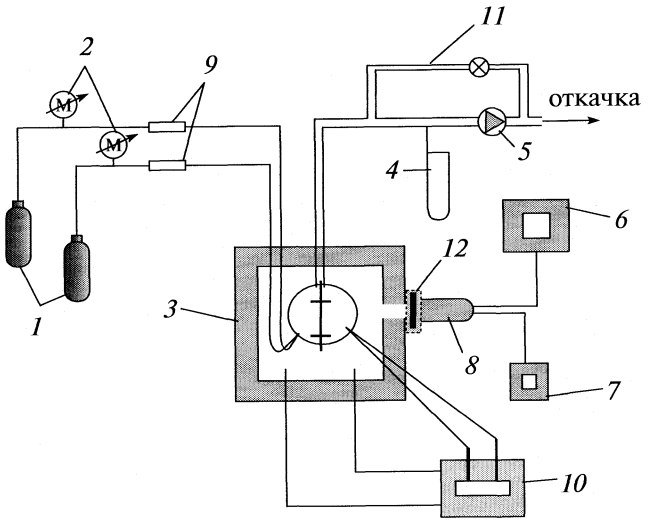


Рис. 1. Схема установки с реактором полного перемешивания в потоке: *1* – баллоны с исходными газами, *2* – измерители давления в линиях напуска, *3* – печка с реактором, *4* – манометр, измеряющий давление в реакторе, *5* – дозирующий вентиль, *6* – генератор высокого напряжения, *7* – самописец, *8* – фотоумножитель ФЭУ, *9* – капилляры, создающие потоки газов в реактор, *10* – высокоточный программный терморегулятор, *11* – байпасная линия откачки реактора, *12* – водяной фильтр.

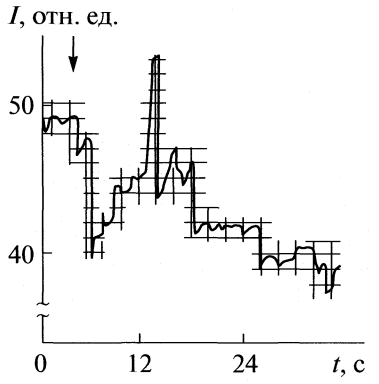


Рис. 2. Регистрация одиночного импульса. Состав смеси: горючее: воздух ≈ 1 : 0 ⟶ 1; $p_{max} \approx 318$ Торр, $T = 650$ K, $Q_{max} \approx 640$ см^3 Торр/с, $\tau \approx 248$ с, Q – поток через реактор, τ – время контакта.

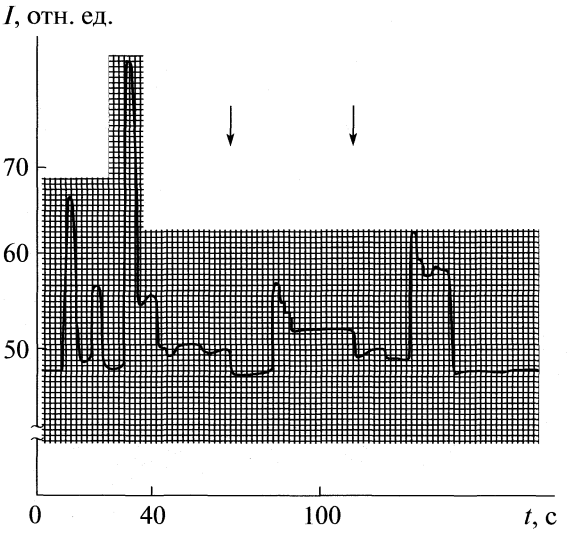


Рис. 3. Регистрация серии пульсаций в реакционной смеси пропан + воздух. Начальные условия: p = = 10 Торр ⟶ 100 Торр; состав смеси: $C_3H_8 : O_2 : N_2$ = = 5: 1 : 4; $T = 600$ K.

объем которой разделен на две части: верхнюю, в которой помещен реактор, нагреватели печи и вентиляторы, обеспечивающие циркуляцию горячего воздуха; и нижнюю, в которой помещен механизм, состоящий из магнитного диполя, предназначенного для вращения пропеллера, который помещен внутрь реактора. Нижний конец пропеллера состоит из специально подобранного магнита, одетого в кожух из нержавеющей стали, который опущен в нижнюю секцию через отверстие. В нижней секции циркулирует вода, которая в этом отсеке обеспечивает температуру магнитов ниже точки Кюри.

Реактор представляет собой стеклянный шар объемом 500 см^3, внутри которого помещен пропеллер с двумя лепестками. Верхний лепесток при вращении направляет газ против его потока через реактор, а нижний лепесток – в направлении его потока. Тем самым получается полное перемешивание газа и его равномерное распределение в реакционной зоне. Скорость вращения пропеллера – 1400 об./мин. Газы поступают в реактор по двум отдельным линиям через капилляры, подобранные таким образом, чтобы можно было контролировать скорость массового потока.

С помощью байпасной линии и крана (*11*) реактор можно откачивать и, тем самым, резко менять давление и скорость потока через него. Дозирующий вентиль (*5*) позволяет менять как скорость потока через реактор и, следовательно, время контакта, так и давление в реакторе. Внутрь кирпичной конструкции помещены мощные нагреватели, которые питаются от высокоточного терморегулятора РИФ-101, имеющего возможность программно повышать температуру в печи. Температура стенок реактора измеряется с помощью термопары хромель-копель и регистрируется с помощью вольтметра и самописца. Регистрация свечения реакционной смеси производится с помощью ФЭУ-62 (диапазон регистрируемых волн $\lambda = 4000–12\,000$ Å).

Лабораторное испытание установки проведено зондированием реакционной смеси пропан + + воздух (50% + 50%) в "темновой" области протекания реакции при температурах 600–650 K и давлениях 10–150 Торр. Сигнал с выхода фотоумножителя регистрировался самописцем марки КСП-4.

В ходе опытов установлено, что перемешивание смеси приводит к понижению фона, создаваемого подогретым газом (воздух из атмосферы, смесь пропан + воздух), если поверхность стальной мешалки не покрыта стеклянным слоем. Этот эффект можно приписать гетерогенной аккомодации энергии вследствие интенсивного столкновения газа с поверхностью мешалки.

При подаче в реактор воздуха в среду нагретого горючего (пропан) [$p_{пропан} = 159$ Торр, $p_{воздух} = 0 \longrightarrow 159$ Торр] наблюдается одна пульсация, представленная на рис. 2. Однако, если сразу после наблюдения пульсации закрыть подачу воздуха, а затем опять напустить, то эффект может не повториться. Возможно, это связано с тем, что обработка поверхности реакционного сосуда продуктами реакции влияет на воспроизводимость результатов, как это показано в [3], в которой авторы наблюдали зависимость изменения свойства поверхности в ходе цепного процесса и зависимость процесса от модификации поверхности реакционного сосуда. В дальнейшем после покрытия поверхности мешалки стеклянным слоем этот эффект стал проявляться реже.

На рис. 3 показаны четыре импульса после резкого изменения скорости потока через реак-

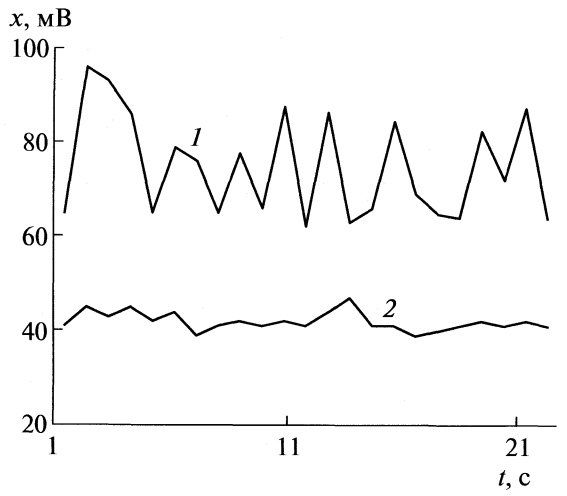


Рис. 4. Периодические пульсации: *1* – пропан + воздух (1 : 1), $p_{начал}$ = 20 Торр ⟶ $p_{конеч}$ = 140 Торр; *2* – непрерывный напуск пропана в атмосферу горячего воздуха, $p_{пропан}$ = 70 Торр, $p_{воздух}$ = 0 ⟶ 70 Торр; *x* – сигнал умножителя.

тор путем изменения скорости откачки реактора форвакуумным насосом. Эксперимент проводится следующим образом. После длительного времени (>10 мин) поддержания реакции в реакторе при 100 Торр при откачке реактора через дозирующий вентиль (*5*), открывается байпасная линия, и давление в реакторе снижается до 10 Торр. Потом закрывается байпасная линия откачки, и происходит постепенное повышение давления в реакторе до первоначального значения.

Пульсации, регистрируемые самописцем, однозначно можно приписать излучению реакционной среды, так как влияние других возможных причин (внешние и внутренние источники излучения, нарушения в цепи питания регистрации или механические неполадки самописца) исключается. В отсутствие изменения давления реакционной среды, а также при напуске отдельного взятого реагента, величина сигнала из фотоумножителя не меняется. После этих экспериментов поверхность стальной мешалки была покрыта слоем стекла.

Пассивация поверхности мешалки исключила понижение фона излучения нагретых газов из-за перемешивания. Это можно объяснить тем, что аккомодация колебательной энергии на стенках из стекла гораздо меньше, чем на поверхности нержавеющей стали, примерно на порядок [5].

Для уменьшения инерционности регистрации сигнала установку модифицировали: сигналы от ФЭУ стали регистрироваться визуально с помощью быстродействующего цифрового вольтметра В7-38, что дало возможность регистрировать быстрые осцилляции с периодом ≤1 с и времени вспышки 0.1–0.5 с. В этой серии экспериментов (после пассивации поверхности мешалки) сигнал измерялся на концах нагрузки R = 5 кОм, установленной на выходе ФЭУ, при напряжении питания фотоумножителя U = 1200 В. Результаты приведены на рис. 4.

Надо отметить, что до изменения давления система ~30 мин находилась в условиях p = 140 Торр, T = 513 K, при составе реакционной смеси пропан : воздух = 1 : 1.

На рис. 4 видно, что реакция стабилизирует фон излучения (кривая *2*), так как происходит саморазогрев газа, в результате мощность нагревателей печи уменьшается и, как следствие, уменьшается их вклад в суммарную интенсивность излучения. А изменение давления ведет к повышению интенсивности излучения, что приводит к появлению периодических пульсаций.

На основании этих результатов можно сделать заключение, что экспериментальная установка допускает регистрацию излучения (и его изменения во времени) реакционной смеси и может быть использована для исследования динамических режимов окисления углеводородов. Что касается вопроса об источниках излучения, то можно указать три возможности: а) при повышении давления в системе может происходить интенсивная рекомбинация радикалов, приводящая к образованию возбужденного формальдегида, фосфоресценция которого регистрируется фотоумножителем [6]; б) излучение обусловлено молекулами синглетно-возбужденного кислорода λ = 7640 Å [7, 8], которые накапливаются в системе; в) происходит пульсационная интенсификация реакции с сопровождающим излучением, при этом реакция попадает в пульсирующий режим горения из-за взаимодействия гетерогенных и гомогенных стадий [3, 4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Быков В.И.* Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: Наука, 1988. С. 240.
2. *Манташян А.А.* // Армянский хим. журн. 1996. Т. 49. № 4. С. 107.
3. *Рубцов Н.М., Азатян В.В., Бородулин Р.Р. и др.* // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 12. С. 1719.
4. *Азатян В.В., Шаверд А.А.* // Там же. 1983. Т. 2. № 2. С. 254.
5. *Гершензон Ю.М., Никитин Е.Е., Розенштейн В.Б., Уманский С.Я.* Химия плазмы. М.: Атомиздат, 1978. Вып. 5. С. 3.
6. *Lewis A., von Elbe G.* Combustion, Flames and Explosion of Gases. N. Y., L.: Acad. Press Inc., 1961. P. 263.
7. *Murrey J. McEwan, and Leon F. Phillips.* Chemistry of the Atmosphere. Edward Arnold, 1975.
8. *Зеленов В.В., Кукуй А.С., Додонов А.Ф., Тальрозе В.Л.* // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 3. С. 383.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1899–1903

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 536.621.1:542.971.3

КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ МАЛЕАТА НАТРИЯ ВОДОРОДОМ, АДСОРБИРОВАННЫМ НА ПОВЕРХНОСТИ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЯ

© 2009 г. П. О. Коростелева, М. В. Улитин, М. В. Лукин, Д. В. Филиппов

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: physchem@isuct.ru

Поступила в редакцию 01.10.2008 г.

Адсорбционно-калориметрическим методом изучена кинетика реакции жидкофазной гидрогенизации малеата натрия водородом, адсорбированным на поверхности скелетного никеля в водных растворах. Определены кинетические параметры реакции в поверхностном слое в широком интервале степеней заполнения. Доказано, что кинетическое описание в рамках классических кинетических подходов является формальным и не отражает сущности протекающих процессов; более физически обоснованно описание кинетических реакций в рамках уравнения Еловича для равномерно-неоднородной поверхности.

Известно, что адсорбция водорода на переходных металлах и катализаторах на их основе протекает с образованием различных адсорбционных состояний или индивидуальных форм вещества [1–3]. По мнению авторов [1, 3], формы адсорбированного водорода обладают различной активностью в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Именно с реакционной способностью индивидуальных форм водорода связаны различия в активности и селективности катализаторов в реакциях жидкофазной гидрогенизации большинства типов органических соединений. Однако, выводы о реакционной способности форм водорода и ее влиянии на скорость и селективность реакций чаще всего сделаны с общих позиций на основании разнообразных косвенных данных [4]. Результаты прямых измерений параметров реакционной способности адсорбционных состояний водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации в литературе в настоящее время отсутствуют.

Проведенный анализ свидетельствует о том, что наиболее перспективным методом экспериментального определения параметров реакционной способности индивидуальных форм водорода является адсорбционная калориметрия. Действительно, скорости реакций с участием адсорбированного вещества в растворах могут быть измерены только из данных по кинетике тепловыделения в ходе гидрогенизации органических соединений адсорбированным водородом. Эксперименты в режиме титрования [5–7] позволяют получить зависимости кинетических параметров реакций в адсорбционном слое от количества адсорбированного вещества. Разработанный нами метод обработки данных адсорбционно-калориметрического эксперимента [7] в отличие от классических кинетических методик дает возможность определить количественные параметры, связанные с реакционной способностью различных адсорбционных состояний водорода.

Цель данной работы – определение кинетических параметров реакций, протекающих в адсорбционном слое по данным калориметрических опытов в реакции гидрогенизации малеата натрия на скелетном никеле в водных растворах гидроксида натрия с различными значениями pH. Выбор объектов исследования обусловлен следующими причинами. Скелетный никель – один из наиболее известных катализаторов процессов гидрогенизации. Гидрогенизация малеата натрия протекает без образования побочных и промежуточных продуктов, а продукты реакции в присутствии в реакционной среде гидрируемых соединений не адсорбируются в поверхностном слое скелетного никеля [8, 9]. Данное положение позволяет наиболее достоверно проработать методические особенности определения кинетических параметров реакций в поверхностном слое катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Если в условиях адсорбционно-калориметрического титрования измерять количество тепла, выделяющегося к определенному моменту времени, скорость реакции в любой момент времени можно найти из соотношения:

$$r = \frac{\partial Q_\tau}{\partial \tau}\frac{1}{\Delta H}, \qquad (1)$$

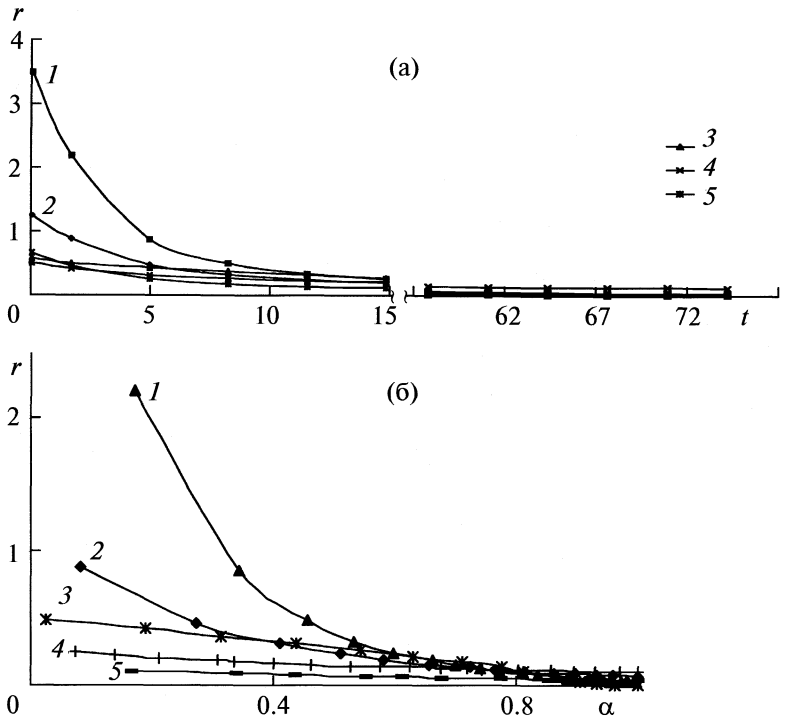


Рис. 1. Зависимости скорости реакции гидрогенизации малеата натрия (r, $с^{-1}$) в водном растворе гидроксида натрия (0.01 М): а – от времени, б – от степени превращения малеата натрия при различных степенях заполнения поверхности: *1* – 0.91; *2* – 0.75; *3* – 0.59; *4* – 0.42; *5* – 0.06.

а степень превращения реагирующих веществ – по соотношению:

$$\alpha = \Delta n_\tau / n_\infty = Q_\tau / Q_\infty, \qquad (2)$$

где Q_τ и Q_∞ – количество тепла, выделившееся к определенному времени τ и общее количество тепла, выделившееся за весь опыт; ΔH – тепловой эффект химической реакции; Δn_τ и Δn_∞ – изменение количества вещества, к моменту времени τ и за весь калориметрический опыт. При определении Q_τ необходим учет поправок на теплообмен в рабочем периоде калориметрического опыта, который для калориметров с изотермической оболочкой может быть проведен по методу [6]. Обработка результатов адсорбционно-калориметрического эксперимента с использованием уравнений (1), (2) в широком интервале степеней превращения позволяет получить кинетические кривые реакций, протекающих в поверхностном слое катализатора.

По данным [6, 10, 11], адсорбционно-калориметрическое титрование проводится в закрытой системе. Основным условием при этом является существенное превышение поверхностной концентрации водорода над количеством вводимого малеата натрия. Поэтому кинетические параметры будут определять реакционную способность адсорбционных состояний водорода, так как количество водорода в растворе и газовой фазе реакционной системы невелико [10], и реакция идет преимущественно с адсорбированным водородом.

Для проведения эксперимента использовали скелетный никелевый катализатор, полученный обработкой никель-алюминиевого сплава со средним радиусом частиц 4.8 мкм 7.5 М водным раствором гидроксида натрия [11]. Активный катализатор имел удельную поверхность 90 ± 2 $м^2/г$, пористость 0.5 ± 0.05 $см^3/см^3$ и максимум функции распределения пор по радиусам, отвечающий среднему радиусу пор 20 Å [12]. Калориметрические опыты проводили в водных растворах гидроксида натрия с концентрациями 0.01, 0.1 и 1 М при 303 К. В качестве гидрируемого соединения, взаимодействующего с адсорбированным водородом, использовали водные растворы малеата натрия со значением pH, равным водородному показателю растворителя.

Показано [7], что скорости реакций и степени превращений определяются с точностью не менее 2–5%, т.е. погрешность проведенных измерений сопоставима с погрешностью классических волюмометрических экспериментов. В результате проведенных экспериментов были получены зависимости скорости реакции жидкофазной гидрогенизации от времени протекания реакции и степени превращения малеата натрия, которые приведены на рис. 1. Из данных рис. 1 следует, что скорость реакции в поверхностном слое пропор-

циональна степени заполнения поверхности. Наличие подобных зависимостей доказывает различия в реакционной способности адсорбированных состояний водорода и служит основой для анализа кинетических закономерностей протекания реакций жидкофазной гидрогенизации в поверхностных слоях гетерогенных катализаторов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первоначальную обработку кинетических данных проводили в рамках классического метода Вант-Гоффа, что позволяло определить не только порядок и константу скорости реакции, но и проследить зависимости приведенных выше характеристик от степени заполнения поверхности катализатора адсорбированным водородом в условиях титрования поверхности определенным количеством органического реагента и оценить реакционную способность форм.

Полученные результаты для 0.01 М раствора гидроксида натрия проиллюстрированы на рис. 2, а общие результаты определения порядков и констант скоростей реакций жидкофазной гидрогенизации малеата натрия водородом, адсорбированным на поверхности скелетного никеля, приведены в таблице. Данные рис. 2 свидетельствует о том, что описание полученных экспериментальных результатов методами формальной кинетики является удовлетворительным. Однако кинетические параметры, приведенные в таблице, иллюстрируют отсутствие явного влияния степени заполнения поверхности и концентрации гидроксида натрия на кинетические закономерности проведенных процессов, что не позволяет сделать однозначных выводов об участии определенных форм адсорбированного водорода в реакции гидрогенизации и противоречит данным [1, 2]. Скорее всего, отсутствие подобных зависимостей от степени заполнения катализатора косвенно свидетельствует о формальном характере подобного описания. Действительно, при наличии на поверхности катализатора молекулярных слабосвязанных и атомарных прочносвязанных форм адсорбированного водорода [1, 13] следовало ожидать близкого к линейному увеличению порядка реакции от 1 к 2 с уменьшением степени заполнения и ростом доли прочносвязанных атомарных форм водорода на поверхности металла-катализатора. Рост pH объемной фазы, также приводящий к увеличению относительного количества прочносвязанного водорода на поверхности катализатора, должен оказывать аналогичное влияние на кинетические параметры процесса как и уменьшение степени заполнения поверхности.

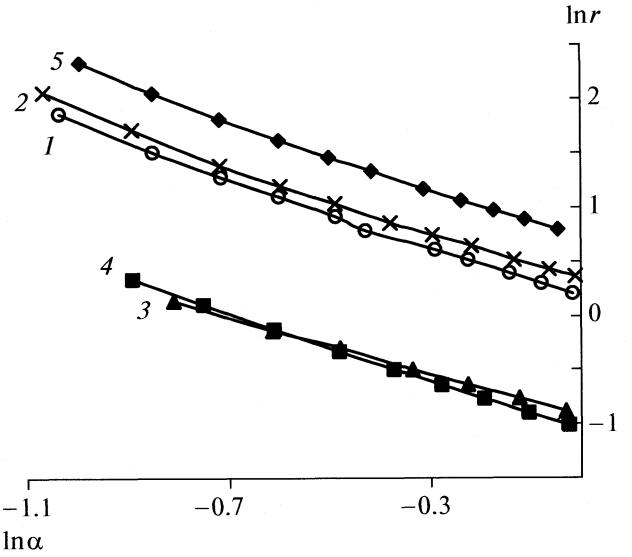


Рис. 2. Зависимости логарифма скорости реакции жидкофазной гидрогенизации от lnα в водном растворе малеата натрия (0.01 М) при различных степенях заполнения поверхности; *1–5* – см. рис. 1.

Формальный характер обработки с использованием классических методов не позволяет объективно характеризовать особенность кинетики реакций на поверхностях с сильной энергетической неоднородностью. Данные таблицы и рис. 1 подчеркивают необходимость учета неоднородности поверхности при обработке результатов адсорбционно-калориметрического эксперимента. Известно, что одним из немногих подходов для описания процессов на неоднородных поверхностях является модель Зельдовича [14] (Еловича [15]), которая справедлива для равномерно-неоднородной поверхности и реализуется в уравнениях

$$r_a = k_a \exp(-\theta l), \quad (3)$$

$$r_a = a \exp(-bq), \quad (4)$$

Порядок реакции (ν) и эффективные константы скорости ($k_{эф}$, $с^{-1}$) гидрогенизации малеата натрия в водных растворах гидроксида натрия при различных концентрациях NaOH

c_{NaOH}, моль/л	ν	$k_{эф}$	ν	$k_{эф}$	ν	$k_{эф}$	ν	$k_{эф}$
	θ = 0.3		θ = 0.5		θ = 0.7		θ = 0.9	
0.01	0.448	1.435	0.745	0.712	1.074	0.282	0.864	0.729
0.1	1.385	0.652	1.399	0.447	1.860	0.443	2.043	0.697
1.0	1.545	0.130	1.357	0.705	1.255	0.120	0.783	1.522

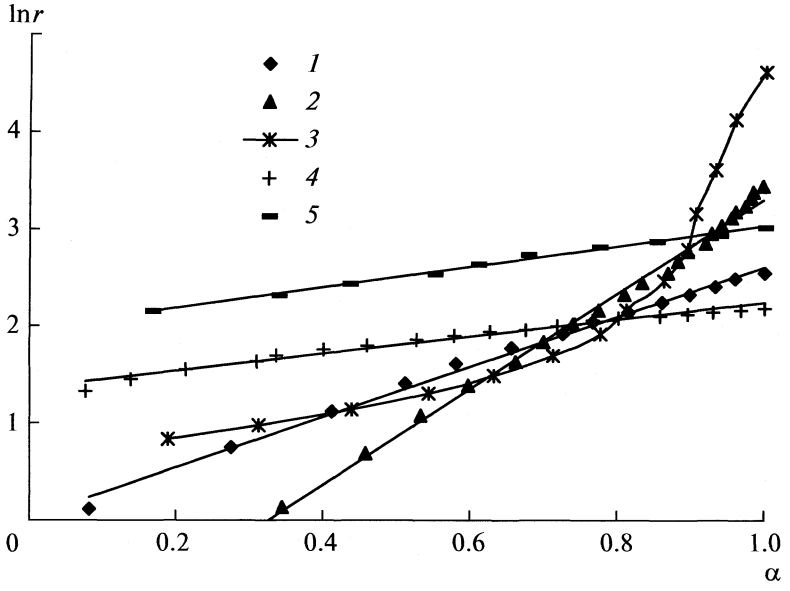


Рис. 3. Зависимости логарифма скорости реакции жидкофазной гидрогенизации малеата натрия в 0.01 М растворе гидроксида натрия от степени превращения α при различных степенях заполнения поверхности; *1–5* – см. рис. 1.

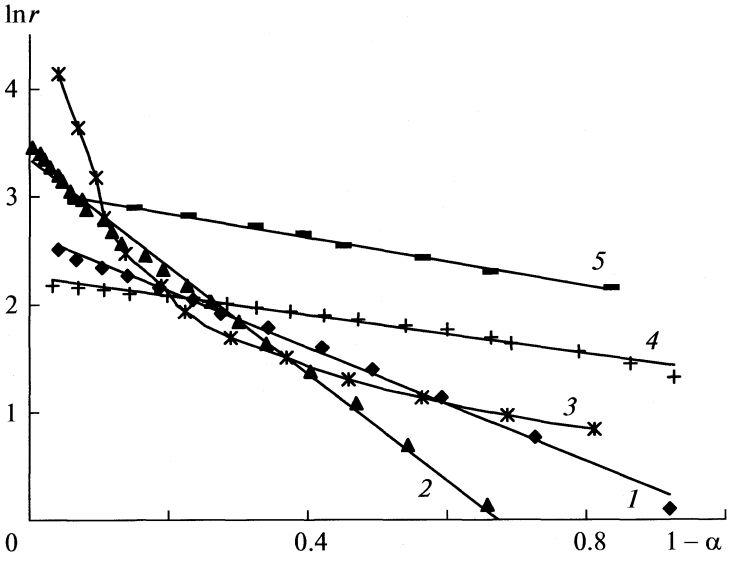


Рис. 4. Зависимости логарифма скорости реакции жидкофазной гидрогенизации малеата натрия от 1 – α при различных степенях заполнения поверхности; *1–5* – см. рис. 1.

где r_a – скорость адсорбции; k_a, a, b, l – постоянные величины, θ – степень заполнения поверхности адсорбента, q – количество адсорбированного вещества к определенному времени.

Обработка полученных результатов в рамках линейных координат уравнений Рогинского–Зельдовича и Еловича с использованием степени превращения, как основного параметра количества прореагировавшего вещества приведена на рис. 3, 4. Из данных рис. 3, 4 следует, что в большинстве случаев наблюдалось хорошее описание результатов эксперимента в рамках использованных моделей. Отклонение кинетических кривых от линейности в начальные моменты времени (до 10 с) могло быть обусловлено адсорбцией гидрируемого соединения на поверхности катализатора. В конце реакции отклонения связаны с погрешностями, возникающими при вычитании двух приблизительно равных изменений температуры.

Однако при степенях заполнения, близких к 0.5, характер получаемых зависимостей отклонялся от линейного, что свидетельствовало о на-

личии дискретной неоднородности поверхности. Подобный вид полученных зависимостей можно объяснить следующим образом. Доказано [1, 2], что в водных растворах гидроксида натрия на поверхности скелетного никеля существуют как атомарные, так и молекулярные формы адсорбированного водорода. Следовательно, с увеличением pH среды в растворах гидроксида натрия изменяется как общее количество адсорбированного водорода, так и количество индивидуальных адсорбированных форм, а также их реакционная способность. При высоких степенях заполнения скелетного никеля гидрогенизация органического реагента происходит преимущественно адсорбированным водородом с малой энергией связи с поверхностью, при низких степенях заполнения – преимущественно адсорбированным водородом с большой энергией связи с поверхностью, а при средних заполнениях ($\theta \approx 0.5$) в процессе гидрогенизации участвуют все адсорбционные состояния водорода одновременно, что и приводит к нелинейности полученных зависимостей в линейных координатах уравнений Рогинского–Зельдовича и Еловича.

Таким образом, кинетическое описание в рамках метода Вант-Гоффа, и описание полученных зависимостей в линейных координатах уравнений Еловича и Зельдовича для равномерно-неоднородной поверхности является формальным, не отражает сущности протекающих жидкофазно-гидрогенизационных процессов в поверхностном слое гетерогенных катализаторов и наличия дискретного характера форм адсорбированного водорода. Необходима разработка кинетической модели для поверхности с дискретной неоднородностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сокольский Д.В.* Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука, 1979. 436 с.
2. *Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А.* Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами группы. Алма-Ата: Наука, 1979. С. 97–151.
3. *Сокольский Д.В., Танеева Г.В.* // Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата: Наука, 1971. С. 172–180.
4. *Закумбаева Г.Д.* Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1978. С. 6–229.
5. *Улитин М.В., Гостикин В.П.* // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1983. С. 78–83.
6. *Улитин М.В., Гуськов И.П., Буданов В.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 10. С. 52.
7. *Коростелева П.О., Улитин М.В., Лукин М.В., Филиппов Д.В.* // Там же. 2008. Т. 51. № 7. С. 31.
8. *Лукин М.В., Улитин М.В., Шаронов Н.Ю.* // Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. Иваново, 2005. С. 102–129.
9. *Закарина Н.А., Гуделева Н.Н., Закумбаева Г.Д.* // Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1974. Ч. 2. С. 436–467.
10. *Улитин М.В., Вотяков М.В., Логинов С.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. № 5. С. 37.
11. *Улитин М.В.* // Калориметрия в адсорбции и катализе. Труды Всесоюз. симп. Новосибирск, 1989. С. 102–117.
12. *Барбов А.В., Улитин М.В.* // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497.
13. *Филиппов Д.В., Улитин М.В., Черников В.В., Барбов А.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 78. № 5. С. 861–866.
14. *Киперман С.Л.* Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М., 1979. 453 с.
15. *Томас Дж., Томас У.* Гетерогенный катализ. М., 1969. 452 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1904–1910

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541. 128

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ЕГО АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

© 2009 г. Н. А. Галимова*, З. В. Псху*, А. В. Наумкин, И. О. Волков**, Т. В. Ягодовская***, В. Д. Ягодовский***

**Российский университет дружбы народов, Москва*

*** Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва*

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

E-mail: vicyag@mail.ru

Поступила в редакцию 07.10.2008 г.

Изучено влияние плазмохимических обработок на каталитическую активность платиновых катализаторов 0.64 мас. % Pt/SiO_2 и 1.0 мас. % Pt/SiO_2 в реакции дегидрирования циклогексана; состояние поверхности катализаторов исследовано методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В проточных опытах обнаружен температурный гистерезис, обусловленный формированием активного углерода. Установлено, что на исходном катализаторе реакция протекает на нейтральных и положительно заряженных частицах Pt, в состав активных центров входит углерод. После обработки катализатора высокочастотной плазмой в H_2 показано многократное увеличение его активности за счет формирования большого числа малоактивных центров на положительно заряженных частицах платины, также включающих углерод. Выявлено, что плазма тлеющего разряда в Ar резко снижала каталитическую активность, в этом случае реакция протекала преимущественно на центрах, локализованных на нейтральных частицах Pt, а центры на положительно заряженных частицах были блокированы; состояние силикагеля подложки под действием обоих типов плазмы не изменялось.

Действие плазмы различных типов на поверхность твердых тел подробно описано в [1]. Обработка поверхности металлических, оксидных и цеолитных катализаторов плазмой тлеющего разряда в различных газах (O_2, Ar, H_2, H_2O и др.) существенно изменяет их активность и селективность в реакции Фишера – Тропша, окислении CO, изомеризации углеводородов и других процессах [2]. В проведенных ранее исследованиях использовали не только плазму тлеющего разряда в аргоне, кислороде, водороде, но и высокочастотную плазму в водороде для обработки поверхности металлических катализаторов [3–8], применявшихся в реакциях окисления CO, дегидроциклизации *н*-гексана, дегидрирования изопропанола. В этих работах было показано, что изменения активности катализаторов обусловлены как изменением структуры и состава активных центров, так и их количества.

В работе [9] изучалась реакция дегидрирования циклогексана на промышленном платиновом катализаторе АП–64 – 0.62 мас. % $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$, подвергавшемся обработкам в плазме тлеющего разряда в O_2 и в Ar, а также в высокочастотной плазме в H_2. Было найдено, что кислородная плазма снижает активность вследствие роста энергии активации, аргоновая плазма увеличивает активность за счет снижения энергии активации, а высокочастотная плазма в водороде (ВЧ-H_2) более резко увеличивала активность вследствие роста числа активных центров при небольшом увеличение энергии активации. Представлялось интересным продолжить исследование нанесенного платинового катализатора в данной реакции для оценки тех изменений состояния поверхности, которые происходят под влиянием плазмохимических обработок.

Цель данной работы – исследование корреляции между каталитической активностью нанесенного на силикагель платинового катализатора и характеристиками его поверхности, определенными методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил катализатор нанесенный на силикагель ($s_{уд}$ = 80 м^2/г) состава 0.64 мас. % Pt/SiO_2, а также 1.0 мас. % Pt/SiO_2. Нанесение платины проводили следующим образом. Навеску силикагеля пропитывали водным раствором платинохлорводородной кислоты, высушивали при 50°C, а затем восстанавливали в токе водорода в ступенчатом режиме: 30 мин при 373 K, 30 мин при 433 K, 30 мин при 633 K. Состояние катализатора модифицировали обработкой

в плазме тлеющего разряда в аргоне, а также высокочастотной безэлектродной плазмой в водороде.

Обработку катализатора в аргоновой плазме проводили в проточной установке переменного тока с частотой 50 Гц, методика которой описана в [2]. Газовые продукты отводили и концентрировали в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Перед включением разряда образец откачивали до давления 10^{-4} мм рт. ст., ток разряда 200 мА, напряжение между электродами 1.8 кВ, давление 0.5–1.0 мм рт. ст., время горения разряда 20 мин, температура в реакторе 433 K. После обработки в плазме образец извлекали на воздух, помещали в реактор проточного типа или реактор вакуумной установки. Перед началом каталитических опытов катализатор восстанавливали водородом при 643 – 653 K в течение 30 мин.

Обработку катализатора плазмой ВЧ-H_2 проводили в вакуумной установке, образец катализатора помещали на кварцевую лопатку и после откачки реактора до 10^{-5} мм рт. ст. его заполняли водородом до давления ~0.1 мм рт. ст.; на катушку из медного провода, намотанного на реактор, подавали сигнал от ВЧ-генератора с частотой 68 кГц, время горения разряда – 20 мин. Обработанный ВЧ-H_2-плазмой образец оставляли в реакторе и перед началом каталитических опытов его восстанавливали водородом. Не подвергавшийся модифицированию образец также предварительно восстанавливали водородом в тех же условиях. Дегидрирование C_6H_{12} в проточной установке проводили с использованием хроматографического анализа продуктов, методика таких опытов описана в [5]. Кинетику этой реакции в статических вакуумных условиях изучали по скорости образования водорода, поскольку побочная реакция образования пропана составляла ~1–3% от основной реакции. Методика кинетических опытов описана в [8].

Для оценки изменения состояния поверхности катализаторов при их модифицировании применяли метод РФЭС. Спектры регистрировали на спектрометре XSAM–800 фирмы Kratos (Великобритания). Источник возбуждения – магниевый анод с энергией характеристического излучения MgK_α, равной 1253.6 эВ. Мощность, выделяемая на аноде во время регистрации спектров, не превышала 90 Вт. Измерения проводили при давлении ~5 × × 10^{-10} мм рт. ст. Спектры регистрировали при комнатной температуре в режиме постоянного относительного разрешения по энергии с шагом 0.1 эВ. Энергетическую шкалу спектрометра калибровали по стандартной методике с использованием следующих значений энергии связи: Cu $2p_{3/2}$ – 932.7 эВ; Ag $3d_{5/2}$ – 368.3 эВ; Au $4f_{7/2}$ – 84.0 эВ [10]. Компенсацию зарядки поверхности проводили по пику Si 2*p*, энергия которого 103.9 эВ. Количественный анализ проводили с использованием коэффициентов элементной чувствительности, значения которых входят в программное обеспечение прибора.

Таблица 1. Зависимость глубины превращения C_6H_{12} (*Y*%) от температуры на модифицированных платиновых катализаторах **1**–**4**

1		2		3		4	
T, K	*Y*, %	*T*, K	*Y*, %	*T*, K	*Y*, %	*T*, K	*Y*, %
383	8	377	16	423	8	423	16
413	11	397	23	473	33	453	17
443	24	433	35	493	45	473	16
473	40	466	58	513	65	503	37
493	61	503	66	538	76	523	45
518	74	536	79	573	82	553	75
547	86	569	87	589	83	573	77
563	90	593	88	593	85	603	84
583	93						

Обозначения: **1** и **2** – исходное состояние 0.64 мас. % Pt/SiO_2 и после Ar плазмы; **3** и **4** – исходное состояние, 1.0 мас. % Pt/SiO_2 и после ВЧ-H_2-плазмы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дегидрирование C_6H_{12} в проточных условиях

Исходный образец 0.64 мас. % Pt/SiO_2 до обработки в плазме. В интервале от 458 до 583 K с ростом температуры глубина превращения увеличивалась от 54 до 96%. Наблюдалось незначительное образование пропана, селективность по бензолу при всех температурах составляла 97–99 %. При снижении температуры от 583 K наблюдался гистерезис "против часовой стрелки", т.е. сохранение величины выхода до 383 K (рис.1а). Изменение глубины превращения при повышении температуры представлено в табл. 1.

Образец 0.64 мас. % Pt/SiO_2 после обработки в плазме тлеющего разряда в Ar. В данном случае также наблюдался гистерезис "против часовой стрелки" при снижении температуры от 593 до 450 K (рис. 1б), однако выход бензола для одинаковых температур на восходящих и нисходящих ветвях понижен по сравнению с исходным образцом в 2–2.8 раза. Глубина превращения при повышении температуры приведена в табл.1, селективность по бензолу сохранилась на прежнем уровне. Следовательно, обработка поверхности катализатора аргоновой плазмой понижает его активность.

Исходный образец 1.0 мас. % Pt/SiO_2 до обработки в плазме. На рис. 2а приведены зависимости выхода C_6H_6 от температуры. Видно, что и в этом случае наблюдается гистерезис "против часовой стрелки", который качественно воспроизводится

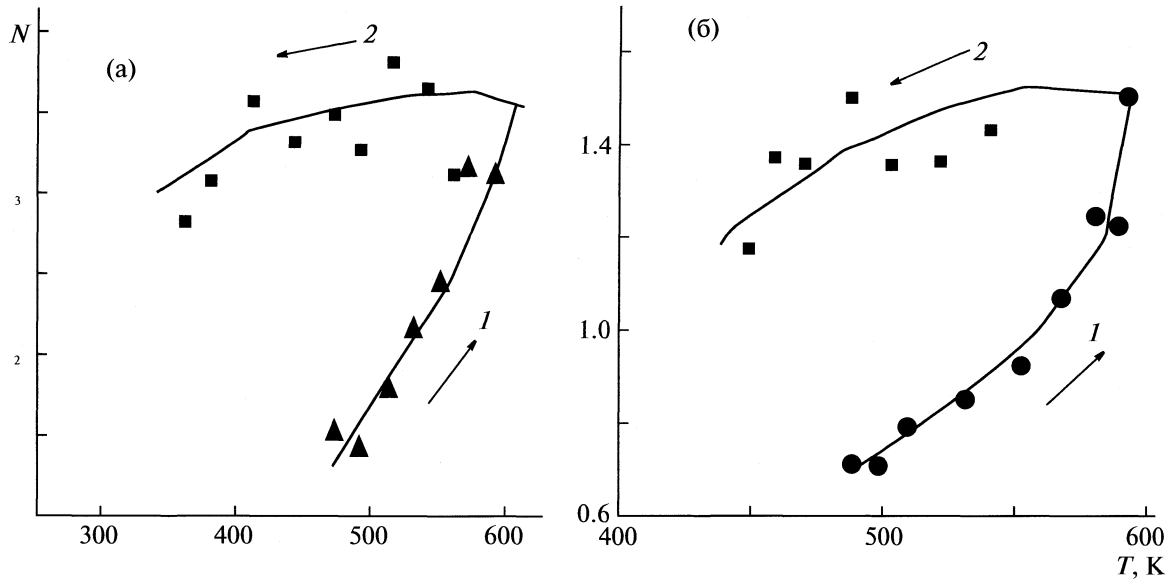


Рис. 1. Зависимости выхода бензола (N, моль/(г ч)) от температуры на катализаторе 0.64 мас. % Pt/SiO_2: а – исходный образец, б – обработанный плазмой тлеющего разряда в аргоне.

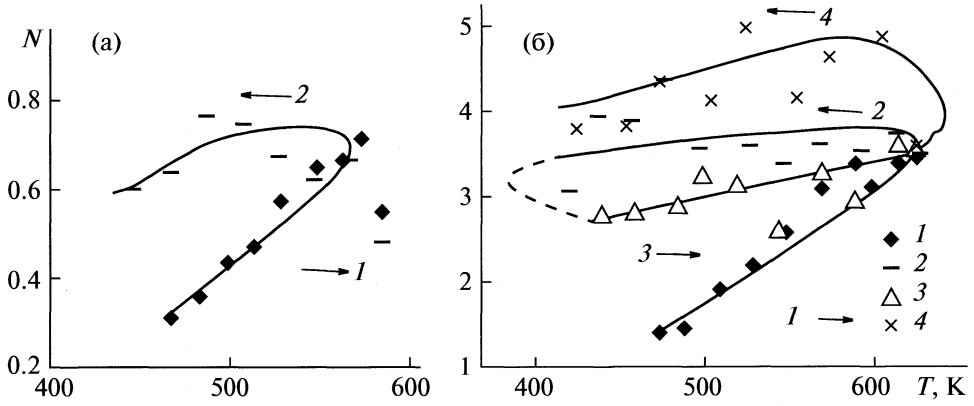


Рис. 2. Зависимости выхода бензола (N, моль/(г ч)) от температуры на катализаторе 1.0 мас. % Pt/SiO_2: а – исходный образец, б – обработанный высокочастотной плазмой в водороде.

при повторном проведении опыта. Зависимость глубины превращения с ростом температуры представлена в табл.1.

Образец 1.0 мас. % Pt/SiO_2 после обработки в ВЧ-H_2-плазме. В этом случае также наблюдается температурный гистерезис, который воспроизводится при повторном опыте (рис. 2б). В табл. 1 приведена глубина превращения, наблюдаемая с ростом температуры. Из сравнения графиков на рис. 2 видно, что активность катализатора после обработки высокочастотной водородной плазмой увеличивается в 2–3 раза.

Явление температурного гистерезиса неоднократно наблюдалось ранее для различных каталитических реакций, например в работах [11, 12]. Этот эффект был объяснен формированием новых активных центров за счет активного углерода.

Кинетика дегидрирования C_6H_{12} в вакууме на катализаторе 0.64 мас. % Pt/SiO_2

Начальную скорость реакции W_0 определяли в интервале температур 403–550 K при исходных давлениях циклогексана p_0 от 0.04 до 0.1 мм рт. ст. Для определения скорости реакции зависимость давления водорода от времени представляли эмпирическим уравнением

$$p_{H_2} = at^n. \qquad (1)$$

С учетом стехиометрии реакции из (1) получаем

$$W = (1/3)(dp_{H_2}/dt) = (1/3)ant^{n-1}, \qquad (2)$$

и при $t = 1$ мин

$$W_0 = (1/3)an. \qquad (3)$$

Параметры a и n находили из линейной зависимости

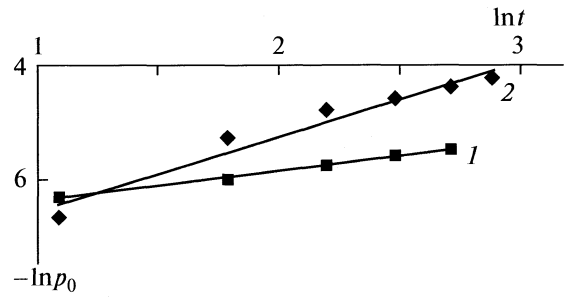


Рис. 3. Зависимости давления водорода от времени реакции в логарифмических координатах: *1* – для исходного образца, *2* – для образца, обработанного высокочастотной плазмой в водороде (T = 353 K, p_0 = $= 2.5 \times 10^{-2}$ мм рт. ст.).

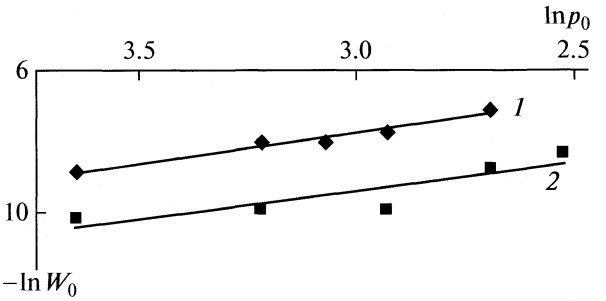


Рис. 4. Зависимости начальной скорости реакции от начального давления циклогексана в логарифмических координатах: *1* – для исходного образца, *2* – для образца, обработанного высокочастотной плазмой в водороде (T = 373 K).

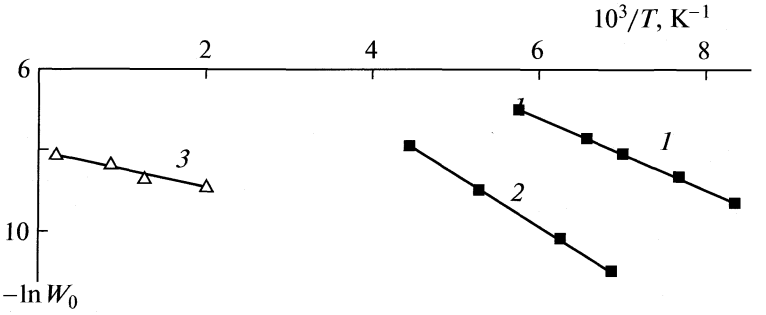


Рис. 5. Зависимости начальной скорости реакции от температуры в координатах уравнения Аррениуса: *1* – для исходного образца, *2* – для образца, обработанного высокочастотной плазмой в водороде, *3* – для образца, обработанного высокочастотной плазмой в аргоне ($p_0 = 4.0 \times 10^{-2}$ мм рт. ст.).

$$\ln p_{H_2} = \ln a + n \ln t. \quad (4)$$

На рис. 3 в качестве примера показаны соответствующие зависимости в координатах $\ln p_{H_2}$ – $\ln t$. Зависимость начальной скорости реакции от начального давления циклогексана представляли в виде степенной зависимости

$$W_0 = k p_0^m. \quad (5)$$

На рис. 4 эта зависимость представлена в логарифмических координатах, из наклона прямых определяли величину m – порядок реакции по C_6H_{12} для различных состояний катализатора (**1** – исходное состояние, **2** – после Ar-плазмы, **3** – после ВЧ-H_2-плазмы):

Состояние	**1**	**2**	**3**
T, K	393	363	378
m	1.68	1.33	1.64

Видно, что величина $1 < m < 2$, среднее значение $m = 1.59$

Зависимость скорости реакции от температуры определяли для исходного состояния катализатора, после обработки в аргоновой плазме и после обработки в ВЧ-H_2-плазме. На рис. 5 показана зависимость скорости реакции от температуры в координатах уравнения Аррениуса при (p_0 = $= 2.4 \times 10^{-2}$ мм рт. ст.). В табл. 2 приведены значения энергии активации, логарифма предэкспоненты, а также значения скорости реакции при выбранных стандартных условиях ($p_0 = 4 \times 10^{-2}$ мм рт. ст., T = 510 K). При расчете скорости реакции ее относили к единице поверхности, которую определяли с учетом навески катализатора и удельной поверхности.

Из табл. 2 видно, что после обработки катализатора в высокочастотной водородной плазме экспериментальная энергия активации E_a увеличивается в ~2 раза, а после плазмы тлеющего разряда в аргоне уменьшается в ~2 раза. Величина предэкспоненты k_0 после ВЧ-H_2-плазмы резко увеличивается, а после обработки в Ar-плазме – существенно уменьшается. Указанные изменения можно объяснить тем, что обработка в ВЧ-H_2-плазме приводит к образованию очень большого числа малоактивных центров, что сопровождается увеличением скорости реакции в 12 раз (табл. 3), а после обработки в аргоновой плазме реакция протекает на очень активных, но весьма

Таблица 2. Влияние плазмохимических обработок катализатора 0.64 мас. % Pt/SiO_2 на кинетические параметры дегидрирования циклогексана

Состояние катализатора	E_a, кДж/моль	$\ln k_0$	$W(510\ K) \times 10^{-16}$	Pt^0/Pt_Σ, мас. %
Исходное	70.0	20.0	11.7	63
После Ar-плазмы	33.8	4.4	0.027	73
После ВЧ-H_2-плазмы	138.2	39.3	142.6	59

Таблица 3. Содержание Pt, Si, O, C на поверхности катализаторов (ат. %)

Образец	Pt	C	O	Si
1% Pt/SiO_2 (исходный)	4.6	12.6	53.0	29.7
0.64% Pt/SiO_2 (Ar-плазма)	0.4	10.6	56.1	32.9
0.64% Pt/SiO_2 (ВЧ-H_2-плазма)	0.3	19.3	51.0	29.4
0.64% Pt/SiO_2 (ВЧ-H_2-плазма + катализ)	0.3	16.7	51.8	31.2

малочисленных центрах, и это приводит к резкому уменьшению скорости реакции.

Анализ состояния поверхности катализатора методом РФЭС

Обзорные спектры были зарегистрированы для четырех образцов катализаторов: исходного с содержанием платины 1 мас. %, обработанного в аргоновой плазме тлеющего разряда с содержанием 0.64 мас. % платины, того же катализатора, обработанного в ВЧ(H_2)-плазме, а также катализатора, обработанного в ВЧ(H_2)-плазме после каталитического опыта. Во всех случаях в поверхностном слое катализатора обнаружены Pt, Si, O и C.

В табл. 3 приведены содержания этих элементов для всех указанных выше систем.

Линии спектра аппроксимировали гауссовым профилем или их суммой. Для всех образцов пик Pt 4*f* разделялся на две компоненты, с энергией связи 72.4 и 75.6 эВ, первая принадлежала нейтральной (нульвалентной) платине, а вторая – положительно заряженной платине (окисленной). Следовательно, во всех случаях в состав катализатора входят частицы Pt_m^0 и $Pt_n^{+\delta}$, положительный заряд наводится, по-видимому, за счет взаимодействия с атомами O в структуре носителя – силикагеля.

На рис. 6 показано разложение контура линии на составляющие и приведены площади под пиками, которые отражают концентрации обеих форм платины в исходном образце, не подвергавшемся плазмохимическим обработкам. Аналогичные результаты получены и для остальных образцов катализаторов после плазмохимических обработок. Доли нейтральной формы для различных состояний катализатора приведены в табл. 2, видно, что под действием Ar-плазмы эта величина растет, а после ВЧ-H_2-плазмы уменьшается. После обработки катализатора в ВЧ-H_2-плазме и проведения каталитического опыта доля нейтральной формы составляет 66%. Параметры линий O 1*s* и Si 2*p* не изменялись после плазмохимических обработок, что согласуется с данными [2] о сохранении структуры носителей при обработках плазмой. В спектрах C 1*s* выделено три состояния с энергиями связи 285.0, 282.5 и 286.5 эВ. Первое состояние относится к фоновому случайному углероду, как правило, присутствующему в фотоэлектронных спектрах, второе – также к углеводородным примесям, которые обладают иными физическими характеристиками, приводящими к дифференциальной зарядке и соответственно изменению энергии связи. Третье – характерно для связи C–O.

Сравнение результатов изучения катализа и данных РФЭС позволяют обсудить роль плазмохимических обработок. На исходном образце присутствуют два типа частиц Pt – нейтральные и заряженные, не контактирующие друг с другом, которые содержат различные по строению и активности центры катализа. Число этих центров пропорционально доле α и $(1 - \alpha)$ каждого типа частиц, поэтому экспериментальное значение энергии активации можно представить в виде усредненного значения

$$E_{эксп} = \alpha E_{Pt^0} + (1 - \alpha) E_{Pt^+}. \qquad (6)$$

Из табл. 2 следует, что $E_{эксп} = 70.0$ кДж/моль, а доля частиц Pt_m^0 равна $\alpha = 0.63$. После обработки катализатора ВЧ-H_2-плазмой энергия активации резко возрастает до 138.2 кДж/моль и число активных центров также резко увеличивается (рост $\ln k_0$), одновременно увеличивается доля положительно заряженных частиц $Pt_n^{+\delta}$, поэтому естественно считать, что реакция протекает практически на ма-

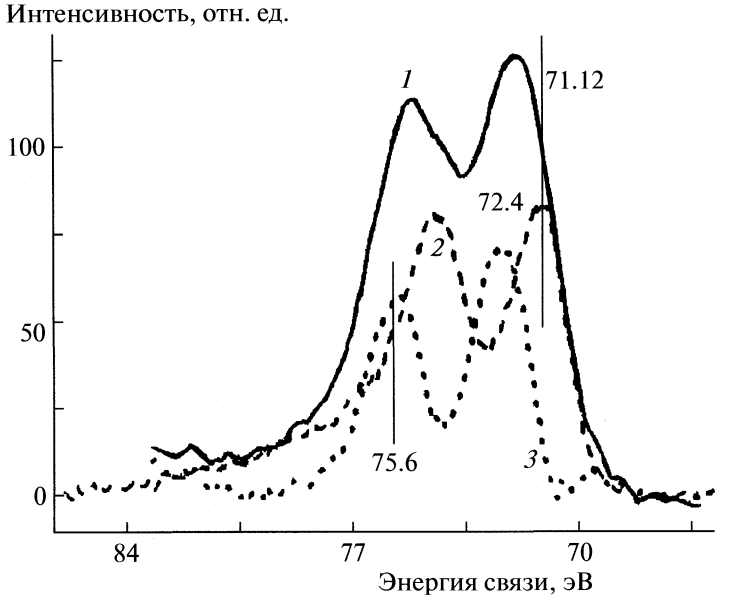


Рис. 6 Разложение фотоэлектронного спектра Pt 4*f* на компоненты для образца Pt 1.0 мас. % Pt/SiO_2: *1* – исходный спектр, *2* – Pt в нейтральном состоянии, *3* – положительно заряженная Pt.

лоактивных центрах, локализующихся на частицах указанного типа. При подстановке в формулу (6) $E_{Pt^+} = 138.2$ кДж/моль получаем значение энергии активации реакции, протекающей на нейтральных частицах Pt_m^0 : $E_{Pt^0} \approx 30$ кДж/моль.

В каталитических опытах было обнаружено наличие активного углерода (рис. 1 и 2). Это согласуется с тем, что обработка высокочастотной водородной плазмой сопровождается увеличением доли углерода и ростом каталитической активности. Отсюда можно заключить, что в состав активных центров входит углерод, вероятно, в форме с энергией связи 282.5 эВ, хотя участие других форм углерода не исключено.

После обработки катализатора в аргоновой плазме значение экспериментальной энергии активации $E_{эксп} = 33.8$ кДж/моль оказалось близким к значению $E_{Pt^0} = 30$ кДж/моль, которое отнесено к центрам, локализованным на нейтральной форме платины. Резкое снижение активности (табл. 2) и уменьшение доли углерода (табл. 3) свидетельствуют о том, что оставшийся углерод блокирует активные центры, при этом практически полностью исключаются малоактивные центры, локализованные на частицах $Pt_n^{+\delta}$, и остается очень мало центров, локализованных на частицах Pt_m^0, (уменьшение предэкспоненты после обработки Ar-плазмой (табл. 2)).

Малоактивные центры с энергией активации 138.2 кДж/моль можно связать с положительно поляризованными частицами платины. Наблюдавшийся порядок реакции по циклогексану близок к 1.5. Это означает, что лимитирующая стадия реакции является бимолекулярной. Можно представить следующую схему протекания реакции:

равновесие обратимой адсорбции C_6H_{12} на центрах S_1 подчиняется уравнению Генри

$$C_6H_{12}(г) + S_1 \overset{K_1}{\rightleftharpoons} C_6H_{12}S_1, \quad \theta_{C_6H_{12}} = K_1 p;$$

вторая стадия – диссоциативная адсорбция циклогексана на центрах S_2

$$C_6H_{12}(г) + 2S_2 \overset{K_2}{\rightleftharpoons} C_6H_{11}S_2 + HS_2,$$
$$\theta_{C_6H_{11}} = (K_2p)^{1/2}/[1 + (K_2p)^{1/2}].$$

Если принять, что лимитирующая стадия – это взаимодействие адсорбированной молекулы $C_6H_{12}S_1$ с адсорбированным атомом водорода HS_2

$$C_6H_{12}S_1 + HS_2 \overset{k_L}{\rightleftharpoons} C_6H_{11}S_2 + H_2\uparrow + S_1,$$

то скорость реакции, совпадающая со скоростью лимитирующей стадии, будет равна

$$W = k_L\theta_{C_6H_{12}}\theta_H. \qquad (7)$$

Подставляя в (7) выражения для степеней покрытия активной поверхности циклогексаном и водородом из выражений для первых двух стадий, учитывая, что $\theta_H = \theta_{C_6H_{11}}$, получаем

$$W = k_L K_1 p (K_2p)^{1/2}/[1 + (K_2p)^{1/2}]. \qquad (8)$$

Совпадение с опытом достигается, если принять, что $(K_2p)^{1/2} \ll 1$, в этом случае

$$W = k_L K_1 (K_2)^{1/2} p^{3/2}. \qquad (9)$$

Эмпирическая константа скорости равна

$$k_{эксп} = k_L K_1 (K_2)^{1/2}. \qquad (10)$$

В работе [13] показано, что теплота физической адсорбции Q на металлах симбатна поверхностной электронной плотности. Это дает основание считать, что константа равновесия

$$K_1 \sim \exp\{Q/RT\}, \quad (11)$$

относящаяся к центрам, локализованным на положительно заряженных частицах $Pt_n^{+\delta}$, понижена по сравнению с константой для нейтральных частиц платины, поскольку поверхностная электронная плотность на положительно заряженной платине меньше, чем на нейтральной. Следовательно, в рамках предполагаемой схемы реакции можно считать, что многочисленные малоактивные центры находятся на положительно заряженных частицах платины.

Таким образом, установлено, что ВЧ-H_2-плазма обеспечивает протекание реакции на положительно заряженных частицах платины, в состав активных центров входит углерод; плазма тлеющего разряда в Ar блокирует активные центры, реакция протекает на центрах, локализованных на нейтральных частицах платины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мартыненко Ю.В.* // Итоги науки и техники. Физика плазмы. М.: ВИНИТИ, 1982. Т. 3. С. 308.
2. *Ягодовская Т.В., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 775.
3. *Псху З.В., Ягодовская Т.В., Ягодовский В.Д.* // Там же. 2002. Т. 76. № 3. С. 437.
4. *Ягодовский В.Д., Псху З.В., Ягодовская Т.В. и др.* // Там же. 2005. Т. 79. № 2. С. 308.
5. *Псху З.В., Ряшенцева М.А., Ягодовская Т.В. и др.* // Там же. 2003. Т. 77. № 8. С. 1439.
6. *Трофимова А.А., Ряшенцева М.А., Исаева Н.Ю. и др.* // Там же. 2007. Т. 81. № 5. С. 810.
7. *Ягодовский В.Д., Исаева Н.Ю., Кондарь А.А. и др.* // Там же. 2005. Т. 79. № 7. С. 1194.
8. *Ягодовский В.Д., Боженко К.В., Ягодовская Т.В. и др.* // Там же. 2008. Т. 82. № 1. С. 59.
9. *Ягодовский В.Д., Псху З.В., Исаева Н.Ю. и др.* // Там же. 2009. Т. 83. № 5. С. 847.
10. *Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut – Vass A. et al.* // NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database 20. Version 3.4 (Web Version). 2004.
11. *Clark A., Finch J.N.* // J. Catalysis. 1970. V. 19. p. 292.
12. *Ющенко В.В., Топчиева К.В., Иманов Ф.М., Зульфугаров З.Г.* // Нефтехимия. 1978. Т. 28. № 6. С. 908.
13. *Mavroyannis C.* // Mol. Phys. 1963. V. 6. P. 593.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1911–1914

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.47:544.344:547.414:544.723

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА АДСОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ И СКОРОСТЬ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ НИТРОБЕНЗОЛОВ

© 2009 г. О. В. Лефедова, И. В. Смирнова, М. П. Немцева

Ивановский государственный химико-технологический университет

E. mail: physchem@isuct.ru

Поступила в редакцию 09.10.2008 г.

Изучено влияние природы заместителя на скорость жидкофазной гидрогенизации нитробензолов на скелетном никелевом катализаторе в водном растворе 2-пропанола. Рассмотрена взаимосвязь скорости реакции, протекающей на равнодоступной поверхности катализатора, с параметрами процессов сольватации, индексами реакционной способности и величинами адсорбции гидрируемых соединений, содержащих электроноакцепторный (4-нитробензойная кислота) и электронодонорный (4-нитроанилин) заместители.

Замещенные аминобензолы используются в синтезе широкого спектра органических красителей и полупродуктов, фармацевтических препаратов и добавок к полимерам [1–3]. С точки зрения экологии и экономики наиболее перспективным способом получения ароматических аминопроизводных является жидкофазная гидрогенизация соответствующих нитросоединений на никелевых катализаторах. Систематическое исследование кинетических закономерностей названного процесса представляет не только практический, но и теоретический интерес, так как способствует развитию теорий гетерогенного катализа. Известно, что индуктивный эффект заместителя в молекуле исходного реагента и природа катализатора не изменяют механизм гидрогенизации производных нитробензола на скелетном никеле [4]. В то же время авторами работ [4–6] сделан вывод о том, что введение электронодонорного (ЭД) заместителя способствует увеличению электронной плотности на нитрогруппе и может привести к уменьшению адсорбции гидрируемого соединения. Наличие электроноакцепторного (ЭА) заместителя, напротив, вызывает снижение электронной плотности на нитрогруппе, что может быть причиной роста адсорбции. В свою очередь адсорбционная способность исходного соединения оказывает непосредственное влияние на скорость гидрогенизации.

Следует отметить, что нами не обнаружено данных по прямым измерениям адсорбции замещенных нитробензолов на катализаторах гидрогенизации. Оценка адсорбционной способности нитросоединений часто проводится с использованием косвенных экспериментальных методов и квантово-химических расчетов. По результатам спектрофотометрических исследований установлено, что по бато- или гипсохромным сдвигам максимумов поглощения в УФ-спектрах растворов нитросоединений можно судить о степени сольватации реагентов, которая определяет величину их адсорбции и соответственно скорость жидкофазной каталитической гидрогенизации [7, 8]. О степени реакционной способности нитросоединений свидетельствует смещение анодного потенциала катализатора ($\Delta\varphi$) [9]. Величина смещения зависит не только от адсорбционной, но и от окислительной способности нитросоединения, и связана с изменением состояния поверхности металла, присутствием продуктов реакции, адсорбцией компонентов растворителя и т.п. Для оценки степени взаимодействия органических реагентов с поверхностью металлов-катализаторов часто используют индексы реакционной способности соединений – энергии молекулярных орбиталей и заряды на атомах реакционных групп [8, 10]. В большинстве случаев реакции гидрогенизации ароматических нитросоединений подчиняются орбитальному контролю.

Цель настоящей работы – установление взаимосвязи кинетических параметров жидкофазной каталитической гидрогенизации нитробензолов, содержащих электронодонорные и электроноакцепторные заместители, с их адсорбционными и сольватационными характеристиками, а также с индексами реакционной способности исходных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве гидрируемых соединений использовали нитробензол (НБ), 4-нитроанилин (НА) и 4-нитробензойную кислоту (НБК). Скелетный никелевый катализатор готовили обработкой

диспергированного никель-алюминиевого сплава с радиусом частиц 2 мкм водным раствором гидроксида натрия по известной методике [11]. Удельная поверхность и пористость активного никелевого катализатора составили 90 ± 5 $м^2/г$ Ni и 0.45–0.5 соответственно.

Методика проведения адсорбционных измерений заключалась в следующем. В стеклянные сосуды вносили 10 $см^3$ раствора замещенного нитробензола в водно-спиртовом растворителе с $x_2 = 0.25$ мол. доли и 1 г обезводороженного скелетного никелевого катализатора. Концентрация адсорбата в растворе составляла не менее 2×10^{-3} М, что в условиях гидрогенизации соответствовало реакции нулевого порядка по замещенному нитробензолу. С целью обезводороживания активный катализатор обрабатывали раствором малеиновокислого натрия с последующей отмывкой дистиллированной водой. Сосуды термостатировали при 303 K, перемешивали до установления адсорбционного равновесия, о наступлении которого судили по неизменности концентрации анализируемого соединения во времени. В качестве контроля за концентрациями индивидуальных веществ в пробах, отбираемых при проведении адсорбционных измерений, использовали спектрофотометрический метод анализа. Экспериментально установлено, что постоянство концентрации исследуемых нитросоединений достигалось через 1.5–2 ч. В адсорбционных опытах при варьировании состава водно-спиртового растворителя и начальных концентраций замещенных нитробензолов пробы отбирали по истечении 2 ч. Экспериментальные изотермы обрабатывали в линейных координатах уравнений Ленгмюра, БЭТ, Дубинина–Радушкевича и Арановича.

Кинетические исследования гидрогенизации замещенных нитробензолов проводили статическим методом при атмосферном давлении водорода в водных растворах 2-пропанола различного состава на активном никелевом катализаторе при 303 K в реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы (4500 об/мин). В ходе реакции фиксировали объем поглощенного водорода V_{H_2} [11], по которому рассчитывали наблюдаемую скорость реакции r_{H_2}. Условия проведения кинетических опытов исключали влияние внешнего массопереноса на результаты эксперимента.

При расчете скоростей гидрогенизации нитросоединений использовали процедуру численного дифференцирования сплайн-интерполированных зависимостей объема поглощенного водорода от времени с учетом коридора погрешности измерений. Полученные результаты показали, что во всех случаях на кинетических зависимостях, построенных в координатах $r_{H_2} = f(V_{H_2})$, реализовывалась область постоянных скоростей поглощения водорода, которая при снижении концентрации нитросоединения переходила в область первого порядка по гидрируемому веществу. Поэтому в качестве кинетической характеристики использовали скорости поглощения водорода в области нулевого порядка по исходному соединению $r^0_{H_2}$. По наблюдаемым значениям $r^0_{H_2}$ с помощью оригинальной методики, учитывающей эффективный коэффициент диффузии водорода и размер частиц катализатора, рассчитывали наблюдаемые константы скорости реакции k^0_H и константы скорости реакции на равнодоступной поверхности катализатора k^0_S [12]. Статистический анализ показал, что при погрешности определения $r^0_{H_2}$ в 5% ошибка в расчете величины k^0_S не превышала 15–25%.

Для оценки степени сольватации нитросоединений в водно-спиртовых растворителях использовали спектрофотометрический метод. УФ-спектры растворов нитросоединений снимали на спектрофотометре СФ-46 при 298 K и толщине поглощающего слоя 1 см. Величины батохромных сдвигов *K*-полосы поглощения замещенных нитробензолов в водно-спиртовых растворах, находили по отношению к максимуму поглощения растворов в гексане.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбционные исследования позволили установить, что экспериментальные изотермы адсорбции замещенных нитробензолов из водных растворов 2-пропанола различного состава на никелевом катализаторе характерны для полимолекулярной адсорбции органических соединений из растворов на пористых адсорбентах [13, 14]. Наиболее высокие коэффициенты корреляции (не менее 0.99) наблюдались при использовании уравнения Дубинина–Радушкевича для микропористых адсорбентов. Полученные величины предельной адсорбции a_m и энергии взаимодействия адсорбат–адсорбент $E_{св}$, а также результаты спектрофотометрических и кинетических исследований приведены в табл. 1.

Представленные данные, свидетельствуют о том, что характер изменения величин a_m и $E_{св}$ определяется природой заместителя, а рост растворимости гидрируемых нитробензолов сопровождается увеличением батохромного смещения максимумов поглощения, что обусловлено, главным образом, процессами сольватации [11, 15].

Зависимость скорости гидрогенизации исследуемых нитросоединений от значения a_m в растворителе с содержанием 2-пропанола 0.68 мол. доли является неоднозначной. В случае НА уменьшение адсорбции на поверхности никеле-

Таблица 1. Результаты адсорбционных, спектрофотометрических и кинетических исследований гидрогенизации НБ, НА и НБК в растворителе 2-пропанол–вода (0.68 мол. доли спирта)

Реагент	S [16]	Δλ, нм	a_m, моль/кг	$E_{св}$, кДж/моль	$r^0_{H_2}$, см^{3}H$_2$/(мин г)	k^0_S, с$^{-1}$	Δφ, мВ [5, 9]
НБ	∞	–	0.07	16	75	180	340
НБК	2.31	12.5	0.11	18	60	74	400
НА	4.61	57.5	0.05	16	38	25	270

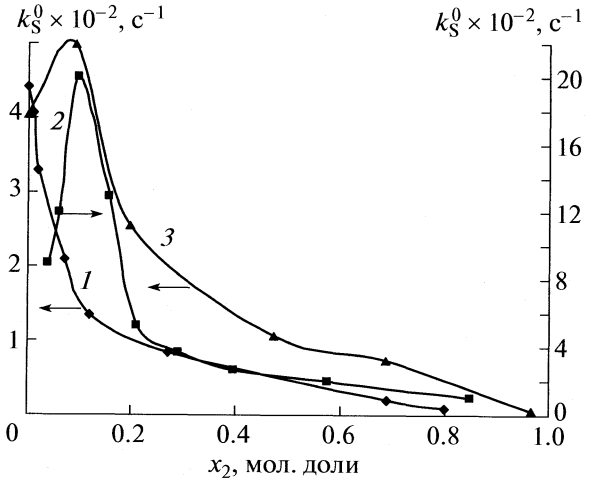
Обозначение: S – растворимость в этаноле, г/100 см^3.

вого катализатора приводит к снижению скорости процесса, а в случае НБК, несмотря на то, что величина адсорбции наибольшая, скорость гидрогенизации уменьшается по сравнению с НБ. В первую очередь это связано с ростом дефицита адсорбированного водорода вследствие его вытеснения с поверхности контакта молекулами нитробензойной кислоты. Согласно данным [5, 9], гидрогенизация нитробензолов, содержащих ЭД-заместители, протекает в условиях повышенной концентрации водорода в адсорбционном слое, и лимитирующей стадией является диффузия гидрируемого соединения к поверхности катализатора. С другой стороны, для нитробензолов с ЭА-заместителями наблюдается смена лимитирующей стадии, и наиболее медленно происходит взаимодействие на поверхности контакта. В данном случае гидрогенизация нитробензойных кислот и бензальдегидов, содержащих ЭА-заместители, которые усиливают окислительную способность нитрогруппы, протекает чрезвычайно медленно [9, 15]. Таким образом, абсорбционная способность реагентов во многом определяет скорость и характер лимитирующей стадии процесса каталитической гидрогенизации.

Следует отметить, что влияние состава водно-спиртового растворителя на скорость гидрогенизации как НА, так и НБК аналогично. Так, при содержании спирта в растворителе не более 0.2 мол. доли наблюдается резкое падение скорости гидрогенизации замещенных нитробензолов. В водно-спиртовых смесях скорость реакции практически не зависит от состава растворителя. При увеличении содержания 2-пропанола более 0.6 мол. доли и переходе к чистому спирту значение $r^0_{H_2}$ постепенно уменьшается. Для более корректной оценки реакционной способности нитросоединений в условиях жидкофазной гидрогенизации, осложненной внутренним массопереносом, была использована величина k^0_S, отражающая процесс на равнодоступной поверхности катализатора. Согласно данным, представленным на рис. 1, зависимости k^0_S от состава растворителя 2-пропанол–вода имеют однотипный характер. Уменьшение содержания спирта приводит к значительному росту константы скорости реакции на равнодоступной поверхности катализатора при гидрогенизации всех исследованных нитробензолов.

С целью определения индексов реакционной способности гидрируемых соединений были проведены квантово-химические расчеты с использованием программы "HYPERCHEM" в полуэмпирическом приближении AM1. В результате расчетов определены энергии на высшей занятой ($E_{ВЗМО}$) и на низшей свободной молекулярных орбиталях ($E_{НСМО}$), а также величины электронной плотности (Σq) на взаимодействующих орбиталях молекул НБ, НА и НБК, приведенные в табл. 2.

Согласно полученным данным введение в молекулу нитробензола как ЭД (аминогруппа), так и ЭА (карбоксигруппа) приводит к понижению суммарного заряда на нитрогруппе. Изменение величины $E_{НСМО}$ для замещеных нитросоединений по сравнению с нитробензолом оказывается неоднозначным. Так, величина $E_{НСМО}$ для НА повышается на 30%, а для НБК – уменьшается на



Зависимости константы скорости на равнодоступной поверхности катализатора при гидрогенизации замещенных нитробензолов от состава растворителя 2-пропанол–вода; *1* – нитроанилин, *2* – нитробензол, *3* – нитробензойная кислота.

Таблица 2. Результаты квантово-химических расчетов молекул НБ, НА и НБК

Соединение	$-E_{ВЗМО}$, эВ	$-E_{НСМО}$, эВ	$-\Sigma q$, Кл
НБ	10.5623	1.0678	0.11
НБК	11.10	1.7294	0.13
НА	9.1599	0.7044	0.16

70%. Этими различиями можно объяснить закономерности гидрогенизации замещенных нитробензолов. В работе [17] отмечалось, что рост $E_{НСМО}$ способствует снижению адсорбции нитрогруппы на поверхности катализатора, так как адсорбция нитробензола происходит в результате дативного переноса электронной плотности с поверхности металла-катализатора на НСМО связи азот–кислород нитрогруппы [18]. В свою очередь уменьшение адсорбции приводит к падению скорости реакции. Таким образом, для замещенных нитробензолов наблюдается пропорциональная зависимость между величиной адсорбции a_m, энергией связи, $E_{НСМО}$ и величиной батохромного смещения $\Delta\lambda$ и значением k_S^0. Подобная взаимосвязь подтверждает орбитальный контроль реакции и согласуется с предположениями авторов работ [8, 10, 19].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. US Department of Health and Human Services. National Toxicology Program. Technical Report Series № 442, 1994.
2. *Jurgen H.* // Encyclopedia of Industrial Chemistry. Ullmann's. Florida: Wiley, 1985.
3. *Пат.* 5071995 (США). МКИ C 07 D 249/20. 2H-Hydroxyphenylbenzotriazole Compounds and the Use thereof.
4. *Шмонина В.П.* // Межвуз. сб.: Каталитическое восстановление и гидрирование в жидкой фазе. Иваново, 1970. С. 8–17.
5. *Шмонина В.П., Сокольский Д.В.* // Тр. 2-ой Всес. конф. Ин-та хим. наук АН КазССР. Кинетика и катализ. Алма-Ата, 1961. Т. 7. С. 38–53.
6. *Высоцкий В.И.* // Соровск. обр. журн. 1997. № 1. С. 35.
7. *Дубинин М.М., Астахов В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 1. С. 5.
8. *Клопман Г.* // Реакционная способность и пути химических реакций. М.: Мир, 1977. 227 с.
9. *Шмонина В.П., Середенко В., Кулажанов К.С.* // Прикл. и теор. химия. Алма-Ата, 1973. Вып. 4. С. 339.
10. *Дорфман Я.А.* // Жидкофазный катализ. Орбитальное моделирование. Алма-Ата: Наука, 1981. 364 с.
11. *Барбов А.В.* // Термохимическое определение теплот адсорбции водорода на пористом никеле из неводных растворителей: Дис. ... канд. хим. наук: Иваново, 1994. 186 с.
12. *Гостикин В.П., Белоногов К.Н., Нищенкова Л.Г. и др.* // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 2. С. 476.
13. *Улитин М.В., Трунов А.А., Лефедова О.В.* // Там же. 1998. Т. 39. № 1. С. 43.
14. *Сокольский Д.В., Волкова Л.Д., Билялова К.Ж.* // Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата: Наука, 1984. С. 3–23.
15. *Комаров С.А., Орехова Т.И.* // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1978. С. 87–90.
16. Справочник химика / Под ред. Б.Н. Никольского. Л.: Химия, 1964. Т. 2. С. 431, 497, 513.
17. *Немцева М.П., Лефедова О.В., Зуенко М.А., Антина Л.А.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1571.
18. *Zilberberg I., Pelmenschikov A., Mcgrath C.J. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2002. V. 3. P. 801.
19. *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* // Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1991. 560 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1915–1917

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124-13.542.943

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ГАЗОФАЗНОГО N-ОКИСЛЕНИЯ ПИРИДИНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

© 2009 г. И. Т. Нагиева

Бакинский государственный университет

E-mail: inara10@yahoo.com

Поступила в редакцию 24.10.2008 г.

Исследованы кинетические закономерности N-монооксидирования 4-винилпиридина как π-дефицитного гетероароматического соединения в режиме газофазного свободнорадикального цепного окисления. Показаны экспериментальные интерференционные кинетические кривые синхронных реакций распада пероксида водорода и N-оксидирования 4-винилпиридина. Установлена область селективного N-оксидирования и найдены оптимальные условия получения N-монооксида. Предложен наиболее вероятный механизм, в котором ключевую роль в свободнорадикальном N-оксидировании субстрата и в его синхронизации с реакцией разложения H_2O_2 играет HO_2-радикал.

Широко известен общий метод получения N-оксида пиридина (π-дефицитного гетероцикла) путем окисления пиридина пероксидом водорода в кислой среде или надкислотами. По существу, окисление пероксидом водорода в кислой среде есть окисление надкислотой, так как на первой стадии процесса образуется соответствующая надкислота, которая, затем окисляет субстрат (вторая стадия). Этот процесс является совмещенным процессом, в котором объединены две последовательные реакции. Технологическое оформление таких сложных (взрывоопасных) реакционных систем, в которых конечный продукт одной реакции является сильным окислительным реагентом другой реакции, а также проблема отделения продуктов основной и побочной реакций от гомогенного катализатора, требует специальных подходов, связанных со значительными капиталовложениями. Проблемы, возникающие в совмещенных процессах с участием пероксида водорода, могут найти свое альтернативное решение при селективном окислении субстрата по механизму химического сопряжения, в которой синхронизированы две реакции – окисление субстрата и разложение H_2O_2.

Цель данного исследования – разработка реакционной системы гетеро-ориентированного монооксидирования гетероароматического соединения с π-дефицитом (шестичленный с одним гетероатомом 4-винилпиридина), состоящей из двух взаимодействующих синхронных реакций разложения H_2O_2 и окисления субстрата.

Для препаративной органической химии разработан новый метод получения N-монооксида пиридина и его производных, который также может найти применение при синтезе различных природных соединений, поверхностно-активных веществ специального назначения, а также соединений, необходимых для химической и фармацевтической промышленности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования по синхронизации реакций N-оксидирования 4-винилпиридина (4-ВП) и разложения пероксида водорода проводили в кварцевом реакторе проточного типа, с объемом реакционной зоны 4 $см^3$, в интервале 250–350°С, концентрацией H_2O_2 в водном растворе –30 мас. % и соотношением 4-ВП : H_2O_2 = 1 : 3 (по объему).

Качественное и количественное определение продуктов реакции осуществлялось масс- и ИК-спектроскопическими методами [1, 2].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакция газофазного окисления 4-этилпиридина (4-ЭТП) пероксидом водорода в зависимости от условий реакции протекает по двум реакционным путям: 1) селективное образование 4-ВП и 2) окисление 4-ЭТП в N-оксид 4-ВП [3].

Нами проведены подробные кинетические исследования парциального окисления 4-ВП в N-оксид 4-ВП в режиме синхронизации с разложением пероксида водорода в области сравнительно низких температур.

Исследование влияния температуры на реакцию N-оксидирования в интервале 250–350°С показало, что максимальный выход N-оксида 4-ВП, равный 82%, достигается при 300°С (рис. 1). Повышение температуры от 250 до 300°С способствует незначительному увеличению выхода целевого продукта, в связи с небольшим увеличением скорости генерации активных центров при

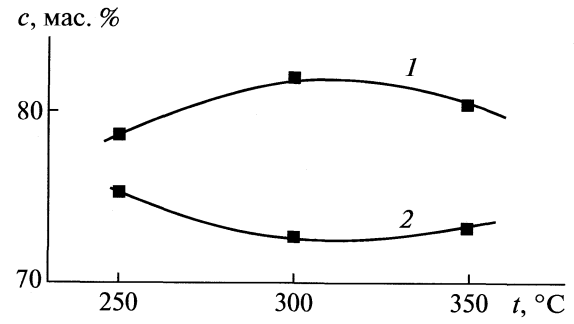


Рис. 1. Влияние температуры на выход (*c*) N-оксида 4-ВП (*1*) и кислорода (*2*); концентрация H_2O_2– 30 мас. %, τ = 12 с, объемное соотношение 4-ВП : : H_2O_2 = 1 : 3.

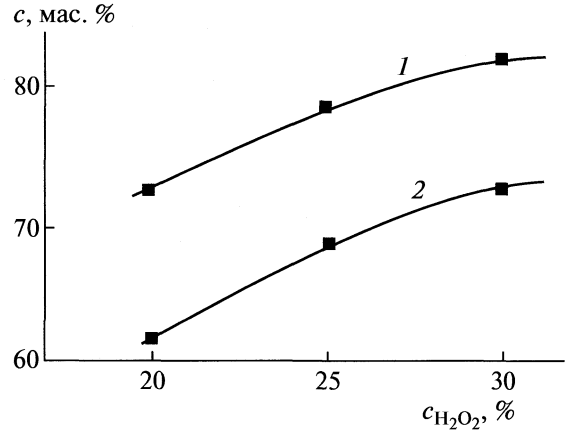


Рис. 2. Влияние концентрации H_2O_2 ($c_{H_2O_2}$) на выход (*c*) N-оксида 4-ВП (*1*) и кислорода (*2*); *t* = 300°C, τ = = 12 с, объемное соотношение 4-ВП : H_2O_2 = 1 : 3.

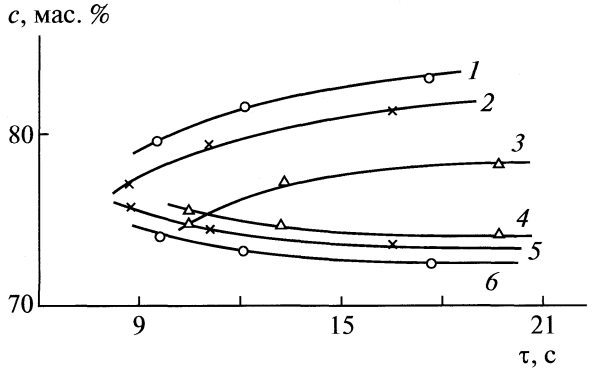


Рис. 3. Влияние времени контакта (τ) на выходы (*c*) N-оксида 4-ВП (*1–3*) и кислорода (*4–6*) при различных температурах, °C: 250 (*3*, *4*), 300 (*1*, *6*), 350 (*2*, *5*); концентрация H_2O_2 – 30 мас. %; соотношение 4-ВП : : H_2O_2 = 1 : 3.

термическом распаде пероксида водорода. Снижение выхода N-оксида 4-ВП при температуре ниже 300°C, видимо, связано с тем, что значительная часть пероксида водорода разлагается гетерогенно на стенке реактора до конечных продуктов (H_2O и O_2). Кинетическая кривая (рис. 2) образования O_2 имеет минимум кривой *1*, что свидетельствует о синхронном характере протекания этих реакций. Несомненно, на течение реакции N-оксидирования 4-ВП значительное влияние оказывают активные центры – свободные OH^-- и HO_2-радикалы.

Как видно из рис. 2, при повышении концентрации пероксида водорода до 30 мас. %, выходы N-оксида 4-ВП и кислорода заметно возрастают, что связано с увеличением в реакционной зоне концентраций активных интермедиатов окисления.

На рис. 3 показана зависимость выхода N-оксида 4-ВП и молекулярного кислорода от времени в интервале температур 250–350°C. Увеличение времени контакта приводит к незначительному повышению выхода N-оксида 4-ВП и соответственно к незначительному уменьшению выхода кислорода. Наблюдаемая взаимная зависимость кинетических кривых *1–3* и *4–6* (рис. 3) бесспорно свидетельствует о синхронном характере двух сложных реакций – распада пероксида водорода и N-оксидирования. Взаимодействие между этими синхронными реакциями осуществляется через общий для них активный интермедиат – свободный радикал HO_2. В результате экспериментальных исследований по синхронизации реакции N-оксидирования 4-ВП разложения пероксида водорода найдены оптимальные условия (300°C, объемная скорость подачи 4-ВП – 0.045 мл/(мл · ч), концентрация пероксида водорода = 30 мас. %, объемное соотношение 4-ВП : : H_2O_2 = 1 : 3), при которых образуется наибольшее количество N-оксида 4-ВП, равное 82 мас. % с максимально высокой селективностью (98%).

В ИК-спектре исследованных образцов продуктов реакции имеется полоса поглощения вблизи 1255 $см^{-1}$, которая относится к N–O-связи. Известно, что во всех N-оксидах наблюдаются валентные колебания N^+–O^- в виде сильной полосы вблизи 1250 $см^{-1}$.

Масс-спектроскопическое исследование образцов показало наличие молекулы с массой 121, соответствующей массе N-оксида 4-ВП. Присутствие в спектре исследованных образцов молекулярного иона с массой, равной 121, свидетельствует о том, что имеющийся в растворе N-оксид является N-оксидом 4-ВП.

Таким образом, экспериментально установлено, что в условиях гомогенного низкотемпературного окисления (250–300°C) 4-ВП пероксидом водорода, основным направлением реакции является образование *п*-оксида 4-ВП.

Для выбора более вероятной схемы протекания реакции образования N-оксида 4-ВП нами проведены соответствующие эксперименты с участием пиридина и 3-метилпиридина. Эти эксперименты показали, что в идентичных условиях пиридин и 3-метилпиридин не образуют соответствующих оксидов.

Такое течение реакции можно объяснить тем, что электроноакцепторная винильная группа облегчает присоединение "активного кислорода" гидропероксидного радикала к атому азота пиридина (по сравнению с электронодонорными этильной и метильной группами), являющимся π-дефицитным гетероароматическим соединением.

На основании полученных экспериментальных данных и согласно известному механизму синхронизации реакции окисления углеводородов и разложения пероксида водорода, предложена свободно-радикальная цепная схема превращения 4-ВП в N-оксид 4-ВП.

Уравнение детерминанты химической интерференции [4], наблюдаемой при синхронизации химических реакций будет иметь следующий вид:

$$D = \nu\left(\frac{f^1_{H_2O_2}}{f_{ВП}} + \frac{f^2_{H_2O_2}}{f_{ВП}}\right)^{-1}. \qquad (1)$$

Подставляя в уравнение (1) значения $f^1_{H_2O_2} = 0.039$ моль/ч, $f^2_{H_2O_2} = 0.0014$ моль/ч и $\nu = 1$, получим $D = 0.26$ (условия N-оксидирования: $t = 300°C$, скорость подачи ВП = 0.18 мл/ч, скорость подачи H_2O_2 = 0.54 мл/ч, концентрация H_2O_2 = 30 мас. %, которые, согласно шкале химической интерференции [4], находятся в области химического сопряжения, когда первичная реакция (распад H_2O_2) своим течением ускоряет вторичную реакцию (N-оксидирование)).

На основании полученных экспериментальных данных и согласно известному механизму синхронизации реакции окисления углеводородов с разложением пероксида водорода предложена схема свободно-радикальной цепной реакции превращения 4-ВП в N-оксид 4-ВП:

Первичная реакция

$$H_2O_2 \longrightarrow {}^{\bullet}OH + {}^{\bullet}OH$$

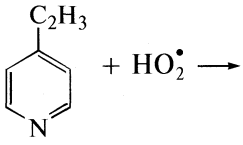
$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \longrightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$$

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

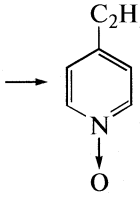
Вторичная реакция

$$H_2O_2 \longrightarrow 2{}^{\bullet}OH \text{ (зарождение цепи)}$$

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \longrightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$$



$$+ HO_2^{\bullet} \longrightarrow$$

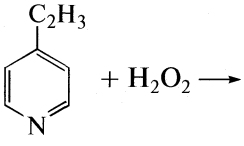


$$+ {}^{\bullet}OH \text{ (продолжение цепи)}$$

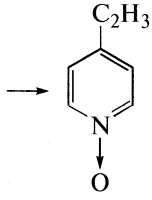
$$HO_2^{\bullet} + \text{стенка} \longrightarrow HO_2^{\bullet}(\text{адс})$$

$$(\text{обрыв цепи})$$

$${}^{\bullet}OH + \text{стенка} \longrightarrow {}^{\bullet}OH(\text{адс})$$



$$+ H_2O_2 \longrightarrow$$



$$+ H_2O \text{ (брутто-реакция)}$$

Из этой схемы видно, что механизм химической синхронизации осуществляется с помощью общего для этих брутто-реакций высокоактивного промежуточного соединения – свободного радикала HO_2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нагиев Т.М.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 6. С. 967.
2. *Али-заде Н.И., Нагиева И.Т., Магеррамов А.М.* // Азерб. хим. журн. 2002. № 2. С. 39.
3. *Нагиев Т.М., Мамедъяров Г., Нагиева З., Али-заде Н.И.* : А.С. СССР 1068430 // Б.И. 1984. № 3.
4. *Нагиев Т.М.* Химическое сопряжение. М.: Наука, 1989. 216 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1918–1921

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.3.032.73:547–386:547–327

ТЕРМОХИМИЯ КООРДИНАЦИИ НИКОТИНАМИДА ЖЕЛЕЗОМ(III) И ПРОТОНИРОВАНИЯ ЛИГАНДА В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЯХ

© 2009 г. К. В. Граждан, С. В. Душина, В. А. Шарнин

Ивановский государственный химико-технологический университет
E-mail: kax504@isuct.ru

Поступила в редакцию: 16.06.2008 г.

Калориметрическим методом при 25.00 ± 0.01°C и ионной силе 0.25($NaClO_4$) определены тепловые эффекты протонирования никотинамида и образования его комплекса с железом(III) в водно-этанольном растворителе в интервале 0–0.75 мол. доли этанола. На основании полученных и литературных данных построены зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса реакции от состава водно-этанольного растворителя. Сделан вывод, что зависимость энтальпий обеих реакций проходит через экзотермический минимум при содержании этанола 0.1 мол. доли. Проведен анализ сольватационных вкладов реагентов в термодинамические характеристики переноса изучаемых процессов.

В настоящей работе исследован процесс образования никотинамидного комплекса железа(III) в водно-этанольной среде. В литературе отсутствуют термодинамические данные по комплексообразованию железа(III) с никотинамидом (L) не только в смешанных растворителях, но и в водной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Энтальпии комплексообразования и протонирования определяли на ампульном калориметре с изотермической оболочкой. Измерения проводили при ионной силе 0.25 ($NaClO_4$) и температуре 25.00 ± 0.01°C. Для определения тепловых эффектов комплексообразования в калориметрическую ячейку помещалась аликвота 35.46 мл раствора, содержащего 0.01968–0.03333 моль/л $Fe(ClO_4)_3$, 0.03970–0.04287 моль/л $HClO_4$ и фоновый электролит. В запаянной стеклянной ампуле находился раствор 0.30000 моль/л никотинамида и фоновый электролит ($NaClO_4$).

Выбор оптимальных концентрационных условий осуществляли путем математического планирования при помощи программы RRSU. В общий тепловой эффект смешения входят ΔH следующих процессов: образования FeL^{3+}, образования FeL_2^{3+}, протонирования никотинамида, образования $FeOH^{2+}$, образования $Fe(OH)_2^+$, разведения раствора лиганда.

Константы возможных процессов взяты в литературе [1]. Концентрация ионов железа(III), кислоты и никотинамида подобрана таким образом, чтобы минимизировать вклады процессов образования FeL_2^{3+}, $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ (в условиях эксперимента они не превышали 1–2%). Вклад целевого процесса образования FeL^{3+} составляет 48–86%, вклад протонирования никотинамида – 9–42%.

Величина теплового эффекта протонирования никотинамида получена разбиванием ампулы с раствором 0.30000 моль/л никотинамида и перхлората натрия в ячейку, содержащую раствор 0.05049–0.09161 моль/л хлорной кислоты и перхлората натрия.

Калориметрическая установка проверялась на надежность работы путем измерения тепловых эффектов растворения хлорида калия и реакции нейтрализации сильной кислоты ($HClO_4$) сильным основанием (NaOH) в воде. Полученное значение теплоты растворения KCl (17.226 ± 0.055 кДж/моль) хорошо согласуется со справочной величиной (17.243 ± 0.018 кДж/моль) [2]. Полученное значение теплового эффекта процесса ионизации воды (–55.78 ± 0.17 кДж/моль) в пределах погрешности соответствует данным работы [3] (–55.798 ± ± 0.075 кДж/моль). Погрешности представляют собой полуширину доверительного интервала при доверительной вероятности 0.95 и объеме выборки 5–7 опытов.

Растворы готовили на деаэрированном бидистилляте. Никотинамид квалификации "ос. ч." применяли без дополнительной очистки. Перхлорат натрия марки "ч." очищали двукратной перекристаллизацией и высушивали при 90°C до постоянной массы. Этанол ("ректификат") очищали перегонкой при атмосферном давлении. Вода, содержащаяся в спирте, учитывалась при приготовлении рабочих растворов.

Перхлорат железа(III) синтезировали по методике описанной ранее [3]. Концентрацию железа определяли фотометрически по оптической плотности его тиоционатного комплекса (λ = = 490 нм) [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных таблицы видно, что изменение энтальпии обеих реакций с ростом содержания этанола немонотонно. Увеличение содержания спирта в смешанном растворителе приводит к увеличению экзотермичности процессов протонирования и комплексообразования в интервале концентраций 0.0–0.3 мол. доли и дальнейшему уменьшению экзотермичности реакций с переходом в эндотермическую область в случае комплексообразования.

На основании данных по энергии Гиббса реакции комплексообразования [1] построены зависимости изменения термодинамических функций реакции образования никотинамидного комплекса железа(III) от состава водно-этанольного растворителя. Из данных рис. 1 видно, что плавное изменение энергии Гиббса реакции обеспечивается значительной энтропийно-энтальпийной компенсацией, причем на начальном участке зависимости преобладает энтальпийный вклад, а с ростом содержания этанола в смеси растет и становится преобладающим энтропийный вклад.

В соответствии с сольватационно-термодинамическим подходом рассмотрим вклады всех реагентов в энтальпию переноса реакции комплексообразования. Используя литературные данные по энтальпии переноса никотинамида [5], можно рассчитать разницу энтальпий переноса комплексного иона и иона-комплексообразователя.

Энтальпии протонирования никотинамида и его комплексообразования с железом(III), кДж/моль

x_{EtOH}, мол. доли	$-\Delta H_{прот}$	$\Delta H_{компл}$
0	13.75 ± 0.20	−13.16 ± 0.39
0.1	17.41 ± 0.36	−18.01 ± 0.38
0.3	8.72 ± 0.55	−1.60 ± 0.81
0.5	5.73 ± 0.23	2.63 ± 0.36
0.75	3.41 ± 0.23	2.87 ± 0.40

Эндотермический максимум на начальном участке зависимости энтальпии переноса никотинамида от состава растворителя (рис. 2) соответствует области структурной стабилизации водно-этанольного растворителя, характеризующейся высоким значением энергии образования полости. Энтальпия переноса никотинамида определяет энтальпию переноса реакции вплоть до мольной доли 0.2. При содержании этанола в смеси свыше 0.2–0.3 мол. доли наблюдается доминирование вклада ионов в энтальпию переноса реакции комплексообразования, в то время как вклад лиганда в данной области близок к нулю. Таким образом, уменьшение экзотермичности реакции комплексообразования при переходе от воды к этанолу связано со значительной энергией десольватации центрального иона при координации молекулы лиганда.

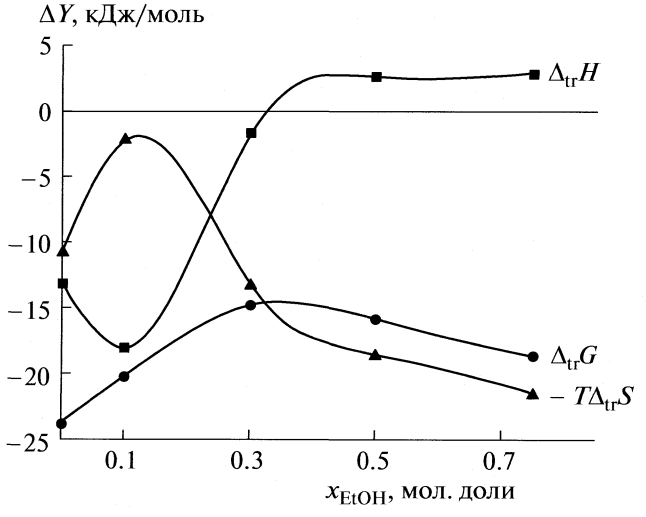


Рис. 1. Зависимости энергии Гиббса [1], энтальпии и энтропии реакции образования никотинамидного комплекса железа (III) от состава водно-этанольного растворителя.

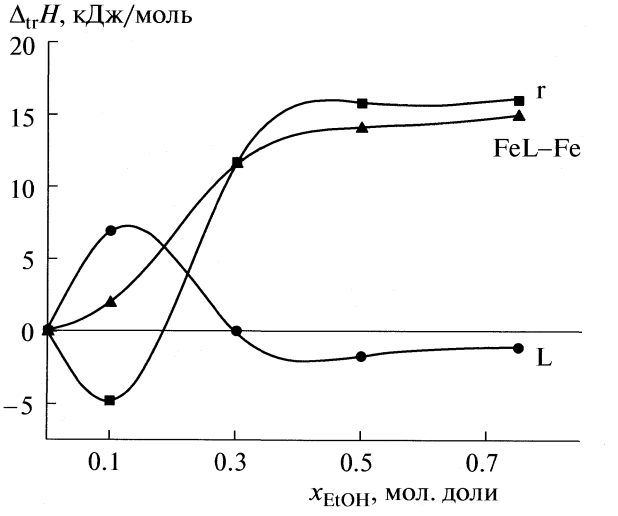


Рис. 2. Зависимости энтальпии переноса реакции (r), лиганда (L) [5] и разности энтальпий переноса комплексного и центрального ионов (FeL–Fe) от состава водно-этанольного растворителя.

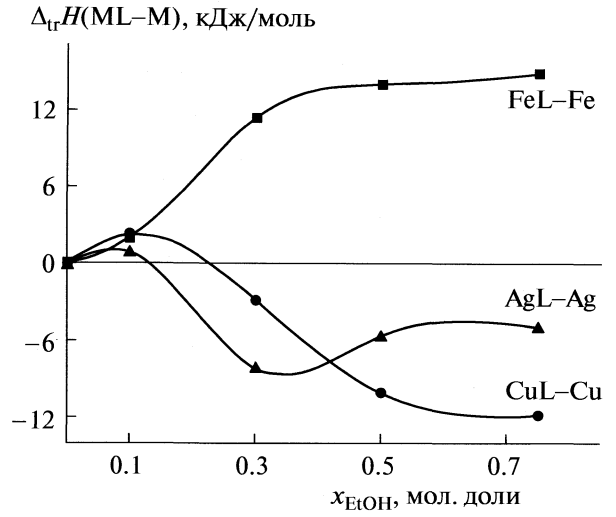


Рис. 3. Зависимости разности энтальпий переноса комплексного и центрального ионов для никотинамидных комплексов железа (III), меди (II) [6] и серебра (I) [7].

Как видно из рис. 3, наблюдается значительное различие энтальпийных характеристик сольватации ионов железа (координационное число, КЧ–6), меди (КЧ–4), серебра (КЧ–2) и их комплекса с никотинамидом. Высокое КЧ железа(III) обеспечивает более низкое его энергетическое состояние по сравнению с никотинамидным комплексом, так как объемная молекула никотинамида, по-видимому, вытесняет из координационной сферы металла не одну молекулу растворителя, и суммарная энергия образования связей оказывается меньше, чем энергия разрыва связей. Кроме того, высокий положительный заряд иона железа(III) усиливает ион-дипольные взаимодействия между ним и растворителем в большей мере, чем между ионом и лигандом, что также приводит к заметному понижению энергии сольватокомплексов железа по отношению к комплексу с никотинамидом.

При низком содержании этанола больший вклад в изменение энергии Гиббса переноса реакции протонирования вносит энтропийная составляющая (рис. 4). С ростом содержания спирта в смешанном растворителе увеличивается энтальпийная составляющая энергии Гиббса переноса процесса протонирования.

Аналогично анализу данных по комплексообразованию рассмотрим вклады энтальпий переноса реагентов в энтальпию переноса реакции протонирования.

При высоком содержании этанола вклады протона и протонированного никотинамида велики (рис. 5), но протон энтальпийно стабилизирован в большей мере, тогда как вклад лиганда близок к нулю. При низком содержании спирта имеет место значительная энтальпийная дестабилизация исходных частиц и продукта реакции, что, вероятно, является следствием разрушения большого количества связей сильно структурированного растворителя при переносе в него молекул и ионов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-97527).

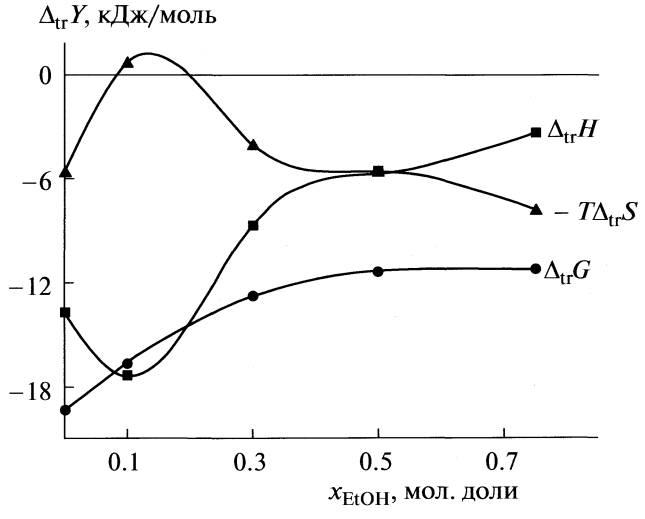


Рис. 4. Зависимости энергии Гиббса [8], энтальпии и энтропии реакции протонирования никотинамида от состава водно-этанольного растворителя.

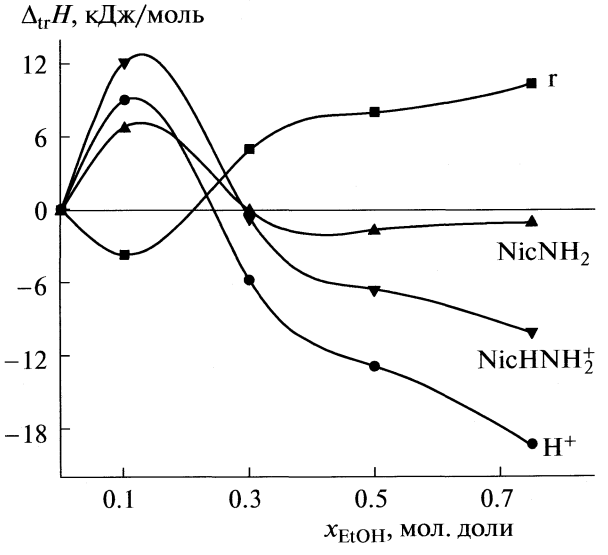


Рис. 5. Зависимости энтальпии переноса реакции (r), никотинамида [5], протона [9] и протонированного никотинамида от состава водно-этанольного растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Граждан К.В., Куранова Н.Н., Душина С.В., Шарнин В.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. № 6. С. 30.
2. *Kilday M.V.* // J. Research NBS. 1980. V. 85. № 6. P. 467.
3. *Vanderzee C.E., Swanson J.A.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 2. P. 285.
4. *Пономарев В.Д.* // Аналитическая химия. Ч. 2. Количественный анализ. М.: Высш. школа, 1982. 288 с.
5. *Курышева А.С., Шарнин В.А., Леденков С.Ф.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 229.
6. *Курышева А.С., Леденков С.Ф., Шарнин В.А.* // Там же. 2006. Т. 80. № 8. С. 1417.
7. *Граждан К.В., Зевакин М.А., Душина С.В., Шарнин В.А.* // Тез. докл. I Региональной конф. молодых ученых. Теорет. и эксперим. химия жидкофазных систем. (Крестовские чтения). Иваново, 2006. С. 45.
8. *Курышева А.С., Зевакин М.А., Шарнин В.А., Душина С.В.* // Успехи в химии и химической технологии: Сб. научн. тр. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. Т. 17. Вып. 15. С. 114.
9. *Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А., Пирогова Е.С.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1984. Т. 27. № 6. С. 730.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1922–1931

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

APPARENT MOLAR VOLUME, VISCOSITY AND ADIABATIC COMPRESSIBILITY OF SOME MINERAL SULPHATES IN AQUEOUS BINARY MIXTURES OF FORMAMIDE AT 298.15, 308.15 AND 318.15 K

© 2009 M. N. Roy, R. Chanda and B. K. Sarkar

Department of Chemistry, University of North Bengal, Darjeeling-734013, India

E-mail: mahendraroy2002@yahoo.co.in

Received 28 July, 2008

Abstract – The densities and viscosities of several sulphates, viz., ammonium sulphate, sodium sulphate, potassium sulphate, magnesium sulphate, zinc sulphate and cadmium sulphate in aqueous binary mixtures of formamide (FA) have been determined at 298.15, 308.15 and 318.15 K and at atmospheric pressure. The ultrasonic speeds of the electrolytic solutions have also been measured at 298.15 K. Apparent molar volumes (ϕ_V), viscosity *B*-coefficients and adiabatic compressibilities (K_S) of these electrolytic solutions were calculated from the experimental densitiy, viscosity and acoustic data. The density and viscosity data were evaluated by using Masson's and Jones–Dole equation respectively; the derived parameters have been analyzed in terms of ion–ion and ion–solvent interactions. The structure making/breaking capacities of the electrolytes have been inferred from the sign of $(\partial^2\phi_V^0/\partial T^2)_P$. The results showed that all the electrolytes act as structure-makers in these media. Also the compressibility data indicated electrostriction of the solvent molecules around the cations. The activation parameters of viscous flow were also determined and discussed by the application of transition state theory.

INTRODUCTION

Studies on density, viscosity and acoustic properties of ionic solutions are of great help in characterising the structure and properties of solutions. Various types of interactions exist between the ions in the solutions and of these, ion–ion and ion–solvent interactions are of current interest. These interactions [1–4] help in better understanding of the nature of solute and solvent, i.e. whether the added solute modifies or distorts the structure of the solvent. Recently we have undertaken a comprehensive program to study the solvation and association behaviour of some electrolytes [4–8] in different aqueous and non-aqueous solvent media from the measurement of transport and thermodynamic properties. Formamide (FA) is choosen for the study as it is a simplest amide that contains a peptide linkage, the fundamental building block of proteins [9]. It along with some of its derivatives serves as good solvents for many organic and inorganic compounds and is also used as a plasticizer.

Hence, in the present study, we reported density, viscosity and ultrasonic speed of ammonium sulphate, sodium sulphate, potassium sulphate, magnesium sulphate, zinc sulphate, and cadmium sulphate in 10, 20 and 30 mass % formamide + water mixture at 298.15, 308.15 and 318.15 K and the derived parameters were discussed in terms of ion–ion and ion–solvent interactions.

EXPERIMENTAL

Extrapure grade Formamide procured from S.d.fine-Chem. Limited, India was purified by the standard procedures [10]. After purification its purity was ascertained by GLC and also by comparing experimental values of densities and viscosities with their literature values [11–14]. The physical properties of pure and aqueous binary mixtures of formamide at different temperatures are listed in Table 1.

All the sulphate salts (Anal R grade) were procured from E. Merck (India) Ltd. They were used after drying over P_2O_5 in a desiccator for few hours. The reagents were always placed in the desiccator over P_2O_5 to keep them in dry atmosphere. Freshly distilled conductivity water (specific conductance $<10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$) was used for preparing aqueous mixtures of formamide.

The densities (ρ) 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, 303.15 and 308.15 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. Averages of triplicate measurements were taken into account. Mass measurements accurate

Table 1. Physical properties of pure formamide (FA) and different mass% of formamide (FA) + H_2O mixtures at different temperatures

T, K	$\rho_0 \times 10^{-3}$, kg m^{-3}		η_0, mPa s		u_0, m s^{-1}	
	Present work	Literature	Present work	Literature	Present work	Literature
10 mass% of formamide + water						
298.15	1.0116	–	0.916	–	1490.9	–
308.15	1.0073	–	0.752	–		
318.15	1.0039	–	0.609	–		
20 mass% of formamide + water						
298.15	1.0258	–	0.981	–	1507.7	–
308.15	1.0206	–	0.812	–		
318.15	1.0162	–	0.682	–		
30 mass% of formamide + water						
298.15	1.0396	–	1.062	–	1534.1	–
308.15	1.0343	–	0.877	–		
318.15	1.0284	–	0.729	–		
Pure formamide						
298.15	1.1292	1.1292 [11]	3.302	3.302 [11]	1591.3	1591.3 [12]
308.15	1.1205	1.1202 [13]	2.542	2.59 [13]		
318.15	1.1111	1.1119 [14]	2.001	2.00 [14]		

to ±0.01 mg were made on a digital electronic analytical balance (Mettler, AG 285, Switzerland).

The viscosities (η) were measured by means of a suspended Ubbelobde type viscometer [15], calibrated at 298.15, 303.15 and 308.15 K with triply-distilled water and purified methanol. The flow times were accurate to ±0.1 s. The ultrasonic speeds of sound for the solutions were determined by a multi-frequency ultrasonic interferometer (Mittal Enterprises, New Delhi, India) working at 2 MHz, calibrated with purified water and benzene at 298.15 K. The temperature stability was maintained within ±0.01 K by circulating thermostatic water around the cell with a circulating pump. The binary aqueous solutions of formamide as well as the solutions of sulphates were made by mass and conversion of molality into molarity was done [16] using experimental density values. The uncertainties in the density, viscosity and speed of sound measurements were estimated to be ±0.0001 g cm^{-3}, ±0.003 mPa s and ±0.2 m s^{-1} respectively. The details of the methods and techniques have been described elsewhere [17–23].

RESULTS AND DISSCUSSIONS

The apparent molar volumes (ϕ_V) have been calculated using the following equation [24]:

$$\phi_V = \frac{M}{\rho_0} - \frac{1000(\rho - \rho_0)}{c\rho_0}, \quad (1)$$

where c is the molar concentration of the solution, M is the molecular weight of the solute; ρ_0 and ρ are the densities of the solvent and solution respectively. The values of limiting apparent molar volumes (ϕ_V^0) and experimental slopes (S_V^*) at different temperatures have been obtained by using a least-square treatment to the plots of ϕ_V against $c^{1/2}$ using the Masson's equation [25]:

$$\phi_V = \phi_V^0 + S_V^* c^{1/2}. \quad (2)$$

The values of limiting apparent molar volumes (ϕ_V^0) and experimental slopes (S_V^*) are listed in Table 2.

The intercept ϕ_V^0 of equation [2] is a measure of ion–solvent interactions [26]. Table 2 shows that the values of ϕ_V^0 are generally small for most of the electrolytes and decrease with an increase in temperature; this indicates the presence of weak ion–solvent interaction and such interaction decreases as the temperature of the mixtures increases. This may be due to large electrostriction at higher temperatures. The decrease in ϕ_V^0 may also be attributed to the decrease in solvation.

The slope S_V^* of equation [2] may be attributed to the measure of ion–ion interactions [27–29]. A perusal of Table 2 reveals that the S_V^* values for most of the examined sulphates, are large positive at different temperatures and also increase in magnitude with a rise in

Table 2. Limiting apparent molar volumes (ϕ_V°) and experimental slopes (S_V^*) of different sulphate salts in different aqueous binary mixtures of formamide (FA) at different temperatures (standard errors are given in parenthesis)

FA, mass %	$\phi_V^\circ \times 10^6$, $m^3\ mol^{-1}$			$S_V^* \times 10^6$, $m^3\ l^{1/2}\ mol^{-3/2}$		
	298.15 K	303.15 K	318.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K
			$(NH_4)_2SO_4$			
10	40.860	25.064	13.153	62.383	86.164	114.056
	(±0.027)	(±0.064)	(±0.050)	(±0.005)	(±0.002)	(±0.003)
20	28.308	17.078	8.533	94.818	115.224	136.330
	(±0.040)	(±0.056)	(±0.090)	(±0.004)	(±0.003)	(±0.005)
30	17.272	9.737	3.277	126.326	144.945	157.701
	(±0.020)	(±0.062)	(±0.067)	(±0.003)	(±0.001)	(±0.001)
			Na_2SO_4			
10	33.554	16.515	8.454	−68.311	24.431	50.041
	(±0.090)	(±0.060)	(±0.072)	(±0.001)	(±0.002)	(±0.003)
20	27.086	4.722	−15.939	−11.081	71.325	129.944
	(±0.007)	(±0.066)	(±0.093)	(±0.001)	(±0.001)	(±0.004)
30	24.046	−6.171	−34.113	29.333	119.139	203.951
	(±0.059)	(±0.083)	(±0.039)	(±0.005)	(±0.001)	(±0.001)
			K_2SO_4			
10	59.093	45.461	33.291	−50.629	−16.641	9.854
	(±0.044)	(±0.036)	(±0.019)	(±0.005)	(±0.002)	(±0.002)
20	43.630	30.363	19.068	12.948	34.839	59.555
	(±0.027)	(±0.075)	(±0.091)	(±0.002)	(±0.002)	(±0.003)
30	26.985	13.182	3.542	74.984	95.760	118.231
	(±0.088)	(±0.089)	(±0.073)	(±0.004)	(±0.002)	(±0.001)
			$MgSO_4$			
10	155.983	80.697	58.281	−103.358	135.907	203.918
	(±0.068)	(±0.070)	(±0.094)	(±0.009)	(±0.003)	(±0.001)
20	149.604	73.132	32.344	−70.855	210.966	328.517
	(±0.088)	(±0.095)	(±0.060)	(±0.005)	(±0.002)	(±0.003)
30	143.416	70.299	11.428	−36.957	244.964	417.489
	(±0.010)	(±0.059)	(±0.053)	(±0.003)	(±0.004)	(±0.002)
			$ZnSO_4$			
10	123.280	97.731	83.262	2.162	62.896	103.883
	(±0.004)	(±0.072)	(±0.045)	(±0.002)	(±0.003)	(±0.003)
20	117.614	93.560	78.386	35.249	107.215	149.948
	(±0.068)	(±0.017)	(±0.035)	(±0.002)	(±0.005)	(±0.002)
30	115.541	92.541	73.115	69.789	146.004	209.983
	(±0.071)	(±0.009)	(±0.014)	(±0.002)	(±0.004)	(±0.006)
			$CdSO_4$			
10	169.701	132.434	95.574	7.056	123.173	240.327
	(±0.009)	(±0.034)	(±0.062)	(±0.001)	(±0.001)	(±0.001)
20	161.026	120.519	86.214	102.320	226.813	324.289
	(±0.059)	(±0.075)	(±0.018)	(±0.001)	(±0.003)	(±0.002)
30	158.870	116.857	80.178	189.414	273.540	383.534
	(±0.067)	(±0.052)	(±0.091)	(±0.009)	(±0.003)	(±0.003)

temperature. This suggests that ion–ion interactions further strengthen with a rise in temperature. This may be attributed to the desolvation of the electrolytes [30] in these systems due to more thermal agitation at higher temperatures. Further, it is found that S_V^* increases on going from 10 to 30 mass % of formamide in the mixed solvents; thereby indicating increasing trend of ion–ion interactions. This in turn supports the behaviour of ϕ_V^0 indicating decreased ion–solvent interactions as the content of formamide in the solutions increases.

Partial molar volumes (ϕ_V^0) at infinite dilution were fitted to a second order polynomials [31] in terms of absolute temperature (T):

$$\phi_V^0 = a_0 + a_1 T + a_2 T^2. \quad (3)$$

The values of coefficients a_0, a_1 and a_2 for the studied sulphates at different temperatures in different binary mixtures of formamide are recorded in Table 3.

The limiting apparent molar expansibilities (ϕ_E^0) at infinite dilution can be obtained [31] by differentiating equation [3] with respect to temperature,

$$\phi_E^0 = (\partial\phi_V^0/\partial T)_P = a_1 + 2a_2 T. \quad (4)$$

The values of ϕ_E^0 along with the sign of $(\partial^2\phi_V^0/\partial T^2)_P$ for the studied electrolytes at different temperatures in different binary mixtures of formamide are recorded in Table 4. It is evident from Table 4 that the values of ϕ_E^0 increases as the temperature increases for all electrolytic solutions. This may be attributed to the presence of "caging or packing effect" [32, 33].

Hepler [34] has developed a technique of examining the sign of $(\partial^2\phi_V^0/\partial T^2)_P$ for various solutes in terms of long range structure making or breaking capacities of the solutes in mixed solvent systems using the following thermodynamic expression [35]:

$$(\partial C_P/\partial P)_T = -T(\partial^2\phi_V^0/\partial T^2)_P. \quad (5)$$

According to this, the left hand side of the equation (5) should be positive for all structure breaking solutes and therefore, structure breaking solutes posses negative value of $(\partial^2\phi_V^0/\partial T^2)_P$. On the other hand, positive value of $(\partial^2\phi_V^0/\partial T^2)_P$ should be associated with structure making solutes.

In the present study, Table 4 revealed that the values of $(\partial^2\phi_V^0/\partial T^2)_P$ for all the electrolytic solutions are positive, thereby suggesting that these electrolytes act as structure makers in these solvent mixtures.

The viscosity data of all the electrolytic solutions at different temperatures in different aqueous binary mixtures of formamide have been analyzed by Jones–Dole [36] equation:

Table 3. Values of various coefficients of Eq. (3) for different sulphate salts in 10, 20 and 30 mass% of FA + H_2O mixtures

FA, mass %	$a_0 \times 10^6$, $m^3\ mol^{-1}$	$-a_1 \times 10^6$, $m^3\ mol^{-1}\ K^{-1}$	$a_2 \times 10^6$, $m^3\ mol^{-1}\ K^{-2}$
	$(NH_4)_2SO_4$		
10	2305.154	13.414	0.019
20	1626.716	9.457	0.014
30	781.250	4.305	0.006
	Na_2SO_4		
10	4683.603	29.035	0.045
20	1478.222	7.412	0.008
30	1983.849	10.008	0.011
	K_2SO_4		
10	1138.366	5.802	0.007
20	1333.351	7.228	0.009
30	2359.402	14.056	0.021
	$MgSO_4$		
10	26631.279	167.434	0.264
20	18750.179	115.353	0.178
30	8745.908	49.693	0.069
	$ZnSO_4$		
10	5978.479	36.168	0.055
20	4938.056	29.479	0.045
30	2447.035	13.161	0.018
	$CdSO_4$		
10	1479.032	5.032	0.002
20	4244.212	23.027	0.031
30	3850.865	20.299	0.026

$$(\eta/\eta_0 - 1)/c^{1/2} = A + Bc^{1/2}, \quad (6)$$

where η_0 and η are the viscosities of solvent-mixtures and solutions respectively. The values of A and B parameters have been determined from the intercept and slope of linear plots of $(\eta/\eta_0 - 1)/c^{1/2}$ versus $c^{1/2}$ and recorded in Table 5. Table 5 shows that the values of A-coefficients, for most of the sulphates under investigation, are positive and increase with the rise in temperature, thereby suggesting strong ion–ion interactions [37] and these interactions further strengthen with the increase of temperature. Also it is found that A-coefficient values increase with the amount of formamide in the mixtures, suggesting the predominance of ion–ion interactions in higher amount of formamide. A perusal of Table 5 shows that the values of B-coefficient are positive and decreases with a rise in both the temperatures and the amount of formamide in the mixtures. This indicates the decreasing trend in ion–solvent interactions and justifies the predominance of ion–ion interactions at higher temperatures and increased amount of formamide in the mixtures.

Table 4. Limiting apparent molar expansibilities (ϕ_E^0) and $(\partial^2\phi_V^0/\partial T^2)_P$ for various sulphate compounds in 10, 20 and 30 mass% of FA + H_2O mixtures at different temperatures

FA, mass%	$\phi_E^0 \times 10^6$, $m^3\ mol^{-1}\ K^{-1}$			$(\partial^2\phi_V^0/\partial T^2)_P \times 10^{12}$, $m^6\ mol^{-2}\ K^{-2}$
	298.15 K	308.15 K	318.15 K	
		$(NH_4)_2SO_4$		
10	1.775	1.384	0.994	0.038
20	1.265	0.990	0.715	0.028
30	0.819	0.702	0.585	0.012
		Na_2SO_4		
10	2.158	1.256	0.355	0.090
20	2.322	2.151	1.981	0.016
30	3.138	2.908	2.678	0.022
		K_2SO_4		
10	1.437	1.291	1.145	0.014
20	1.423	1.228	1.034	0.018
30	1.589	1.172	0.753	0.042
		$MgSO_4$		
10	10.163	4.888	−0.387	0.528
20	9.420	5.867	2.314	0.356
30	8.012	6.614	5.216	0.138
		$ZnSO_4$		
10	3.109	2.000	0.891	0.110
20	2.857	1.964	1.071	0.090
30	2.478	2.120	1.762	0.036
		$CdSO_4$		
10	3.750	3.707	3.664	0.004
20	4.363	3.737	3.111	0.062
30	4.467	3.936	3.405	0.052

Also the temperature derivative of B, *i.e.*, dB/dT is found to be negative, indicating that these electrolytes act as structure makers in these solvent mixtures [38]. These conclusions are in excellent agreement with our earlier view drawn from magnitude of $(\partial^2\phi_V^0/\partial T^2)_P$ illustrated earlier.

The viscosity data have also been analyzed on the basis of transition state theory of relative viscosity of the electrolytes as suggested by Feakings et. al [39] using the following equation:

$$\Delta\mu_2^{0\neq} = \Delta\mu_1^{0\neq} + \frac{RT}{\bar{V}_1^0}(1000B + \bar{V}_2^0 - \bar{V}_1^0), \qquad (7)$$

where $\Delta\mu_2^{0\neq}$ is the contribution per mole of the solute to the free energy of activation of viscous flow of the solutions; $\bar{V}_1^0$ and $\bar{V}_2^0$ are the partial molar volumes of the solvent and solute, respectively; $(\Delta\mu_2^{0\neq})$ of the solutions was determined from the above relation. The free energy of activation of viscous flow per mole of the pure solvent $(\Delta\mu_1^{0\neq})$ is given by the relation [39.40]:

$$\Delta\mu_1^{0\neq} = \Delta G_1^{0\neq} = RT\ln(\eta_0\bar{V}_1^0/hN_A), \qquad (8)$$

where N_A is the Avogadro's number, h is the Planck constant, η_0 is the viscosity of the solvent, R is the gas constant and T is the absolute temperature. The values of the parameters $\Delta\mu_1^{0\neq}$ and $\Delta\mu_2^{0\neq}$ are reported in Table 6. Table 6 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 $(\bar{V}_2^0 - \bar{V}_1^0)$ terms. The $\Delta\mu_2^{0\neq}$ values are positive and larger than that of $\Delta\mu_1^{0\neq}$ at all the experimental temperatures; this suggests that the formation of the transition state is less favourable in the presence of the studied sulphate salts.

According to Feakings et al. [39], $\Delta\mu_2^{0\neq} > \Delta\mu_1^{0\neq}$ 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 [39]. The greater the value of $\Delta\mu_2^{0\neq}$, the greater is the structure making tendency of the electrolyte. Table 6 also shows that the values of $\Delta\mu_2^{0\neq}$ decreases with the increase of temperature and this suggest that all the experimental solutes are act as structure makers [41]. The entropy of activation for electrolytic solutions has been calculated using the relation: [39]

$$\Delta S_2^{0\neq} = -d(\Delta\mu_2^{0\neq})/dT, \qquad (9)$$

where $\Delta S_2^{0\neq}$ has been obtained from the negative slope of the plots of $\Delta\mu_2^{0\neq}$ versus T by using a least squares treatment.

The activation enthalpy $(\Delta H_2^{0\neq})$ has been calculated using the relation [39]:

$$\Delta H_2^{0\neq} = \Delta\mu_2^{0\neq} + T\Delta S_2^{0\neq}. \qquad (10)$$

The values of $T\Delta S_2^{0\neq}$ and $\Delta H_2^{0\neq}$ are reported in Table 6 and they are found to be positive for all the electrolytic solutions at all the temperatures suggesting that the transition state is associated with bond breaking and decrease in order. Although a detailed mechanism for this cannot be easily advanced, it may be suggested that the slip-plane is some where in the centrosymmetric region [39, 40].

Adiabatic compressibility (K_S) has been calculated at 298.15 K using the relation [42]:

$$K_S = (u^2\rho)^{-1}, \qquad (11)$$

Table 5. Values of A- and B-coefficients of different sulphate salts in different aqueous binary mixtures of formamide (FA) at different temperatures (standard errors are given in parenthesis)

FA, mass. %	$A \times 10^3$, $l^{1/2}$ mol$^{-1/2}$			$B \times 10^3$, l mol^{-1}		
	298.15 K	303.15 K	318.15 K	298.15 K	308.15 K	318.15 K
			$(NH_4)_2SO_4$			
10	0.024	0.051	0.069	0.282	0.196	0.163
	(±0.005)	(±0.002)	(±0.001)	(±0.016)	(±0.010)	(±0.008)
20	0.056	0.063	0.083	0.200	0.177	0.150
	(±0.002)	(±0.003)	(±0.001)	(±0.008)	(±0.016)	(±0.010)
30	0.081	0.085	0.095	0.161	0.151	0.122
	(±0.002)	(±0.001)	(±0.004)	(±0.010)	(±0.008)	(±0.030)
			Na_2SO_4			
10	−0.024	0.048	0.175	0.763	0.569	0.213
	(±0.003)	(±0.002)	(±0.003)	(±0.003)	(±0.004)	(±0.012)
20	0.003	0.071	0.197	0.722	0.536	0.195
	(±0.002)	(±0.002)	(±0.003)	(±0.002)	(±0.003)	(±0.013)
30	0.034	0.125	0.227	0.671	0.408	0.127
	(±0.002)	(±0.004)	(±0.001)	(±0.003)	(±0.010)	(±0.008)
			K_2SO_4			
10	0.030	0.062	0.089	0.349	0.288	0.238
	(±0.001)	(±0.003)	(±0.002)	(±0.003)	(±0.009)	(±0.008)
20	0.056	0.074	0.143	0.289	0.265	0.142
	(±0.001)	(±0.002)	(±0.002)	(±0.003)	(±0.006)	(±0.012)
30	0.071	0.094	0.211	0.257	0.230	0.066
	(±0.002)	(±0.001)	(±0.001)	(±0.009)	(±0.005)	(±0.010)
			$MgSO_4$			
10	−0.026	0.002	0.200	0.696	0.658	0.443
	(±0.002)	(±0.003)	(±0.003)	(±0.003)	(±0.005)	(±0.007)
20	0.021	0.060	0.223	0.579	0.491	0.403
	(±0.002)	(±0.060)	(±0.003)	(±0.004)	(±0.003)	(±0.008)
30	0.058	0.104	0.266	0.473	0.405	0.308
	(±0.002)	(±0.002)	(±0.003)	(±0.005)	(±0.005)	(±0.008)
			$ZnSO_4$			
10	0.001	0.035	0.156	0.678	0.629	0.358
	(±0.001)	(±0.001)	(±0.003)	(±0.002)	(±0.002)	(±0.008)
20	0.027	0.073	0.176	0.668	0.543	0.326
	(±0.002)	(±0.002)	(±0.002)	(±0.003)	(±0.004)	(±0.007)
30	0.068	0.123	0.192	0.592	0.433	0.309
	(±0.005)	(±0.002)	(±0.004)	(±0.009)	(±0.004)	(±0.014)
			$CdSO_4$			
10	−0.096	0.007	0.178	2.724	2.417	1.894
	(±0.001)	(±0.003)	(±0.004)	(±0.001)	(±0.001)	(±0.002)
20	−0.062	0.025	0.217	2.590	2.349	1.808
	(±0.003)	(±0.003)	(±0.002)	(±0.001)	(±0.001)	(±0.001)
30	0.018	0.112	0.288	2.502	2.248	1.690
	(±0.005)	(±0.001)	(±0.003)	(±0.002)	(±0.001)	(±0.002)

Table 6. 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 $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, K_2SO_4, $MgSO_4$, $ZnSO_4$ and $CdSO_4$ in different aqueous binary mixtures of formamide (FA) at different temperatures

Parameter	10 mass % of FA + water			20 mass% of FA + water			30 mass% of FA + 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
$\bar{V}_1^0 \times 10^6$, $m^3\ mol^{-1}$	18.950	19.031	19.095	19.955	20.057	20.144	21.133	21.241	21.363
$\Delta\mu_1^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	9.352	9.171	8.920	9.650	9.502	9.360	9.989	9.846	9.692
Amminium sulphate									
$\bar{V}_2^0 \times 10^6$, $m^3\ mol^{-1}$	40.860	25.064	13.153	28.308	17.028	8.533	17.272	9.737	3.277
$\Delta\mu_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	49.105	36.369	30.675	35.531	31.724	27.532	28.420	26.671	22.558
$T\Delta S_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	274.745	283.960	293.175	119.245	123.245	127.244	87.388	90.319	93.250
$\Delta H_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	323.850	320.329	323.850	154.776	154.969	154.776	115.808	116.990	115.808
Sodium sulphate									
$\bar{V}_2^0 \times 10^6$, $m^3\ mol^{-1}$	33.554	16.515	8.454	27.086	4.722	−15.939	24.046	−6.171	−34.113
$\Delta\mu_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	111.068	85.431	36.950	100.222	76.009	30.228	89.035	55.749	18.548
$T\Delta S_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	1104.914	1141.973	1179.032	1043.436	1078.433	1113.430	1050.785	1086.028	1121.272
$\Delta H_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	1215.982	1227.404	1215.982	1143.658	1154.442	1143.658	1139.820	1141.778	1139.820
Potassium sulphate									
$\bar{V}_2^0 \times 10^6$, $m^3\ mol^{-1}$	59.093	45.461	33.291	43.630	30.363	19.068	26.985	13.182	3.542
$\Delta\mu_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	60.254	51.499	43.853	48.490	44.668	27.865	40.820	36.615	15.657
$T\Delta S_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	244.498	252.698	260.899	307.467	317.780	328.092	375.117	387.699	400.280
$\Delta H_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	304.752	304.197	304.752	355.957	362.448	355.957	415.937	424.314	415.937
Magnesium sulphate									
$\bar{V}_2^0 \times 10^6$, $m^3\ mol^{-1}$	155.983	80.697	58.281	149.604	73.132	32.344	143.416	70.299	11.428
$\Delta\mu_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	118.318	106.052	75.712	97.678	78.999	63.881	79.813	64.611	46.597
$T\Delta S_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	635.149	656.452	677.755	503.829	520.727	537.626	495.168	511.776	528.384
$\Delta H_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	753.467	762.504	753.467	601.507	599.726	601.507	574.981	576.387	574.981
Zinc sulphate									
$\bar{V}_2^0 \times 10^6$, $m^3\ mol^{-1}$	123.280	97.731	83.262	117.614	93.560	78.386	115.541	92.541	73.115
$\Delta\mu_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	111.686	104.441	67.398	104.759	88.251	59.816	90.501	70.671	54.359
$T\Delta S_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	660.223	682.367	704.511	670.003	692.475	714.947	538.787	556.858	574.929
$\Delta H_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	771.909	786.808	771.909	774.763	780.726	774.763	629.288	627.529	629.288
Cadmium sulphate									
$\bar{V}_2^0 \times 10^6$, $m^3\ mol^{-1}$	169.701	132.434	95.574	161.026	120.519	86.214	158.870	116.857	80.178
$\Delta\mu_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	385.390	349.813	281.869	348.902	322.384	255.448	319.618	292.513	226.222
$T\Delta S_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	1543.239	1595.000	1646.760	1393.166	1439.893	1486.620	1392.301	1438.999	1485.697
$\Delta H_2^{0\neq}$, kJ mol^{-1}	1928.629	1944.813	1928.629	1742.068	1762.277	1742.068	1711.919	1731.512	1711.919

Table 7. Molal concentration (m, mol kg^{-1}), ultrasonic speed of sound (u, m s^{-1}), adiabatic compressibility (K_S, Pa^{-1}), and apparent molal adiabatic compressibility (ϕ_k, m^3 mol^{-1} Pa^{-1}), of some sulphates in different aqueous binary mixtures of formamide (FA) at 298.15 K

m	u	$K_S \times 10^{10}$	$-\phi_k \times 10^{10}$	m	u	$K_S \times 10^{10}$	$-\phi_k \times 10^{10}$	m	u	$K_S \times 10^{10}$	$-\phi_k \times 10^{10}$
$(NH_4)_2SO_4$, 10 mass% of FA				K_2SO_4, 10 mass% of FA				$ZnSO_4$, 10 mass% of FA			
0.0062	1499.6	4.393	8.329	0.0059	1499.5	4.393	8.710	0.0061	1497.8	4.402	6.739
0.0249	1517.7	4.283	6.279	0.0239	1518.2	4.276	6.869	0.0247	1511.8	4.308	5.040
0.0438	1528.5	4.217	4.969	0.0418	1530.2	4.199	5.640	0.0433	1519.5	4.251	3.940
0.0626	1534.2	4.180	3.980	0.0598	1537.1	4.152	4.680	0.0620	1524.3	4.212	3.219
0.0814	1537.5	4.157	3.279	0.0777	1540.9	4.122	3.950	0.0808	1525.3	4.194	2.569
0.0991	1539.6	4.141	2.799	0.0957	1542.7	4.102	3.379	0.0997	1525.8	4.179	2.139
$(NH_4)_2SO_4$, 20 mass% of FA				K_2SO_4, 20 mass% of FA				$ZnSO_4$, 20 mass% of FA			
0.0059	1511.5	4.264	3.829	0.0057	1511.9	4.261	4.389	0.0059	1509.4	4.275	1.781
0.0237	1520.8	4.206	3.221	0.0230	1522.3	4.194	3.799	0.0235	1514.6	4.233	1.761
0.0415	1528.7	4.157	2.879	0.0403	1530.7	4.139	3.409	0.0412	1519.9	4.192	1.749
0.0593	1534.9	4.119	2.577	0.0576	1537.6	4.093	3.109	0.0590	1525.3	4.151	1.739
0.0772	1538.9	4.092	2.255	0.0749	1543.3	4.055	2.849	0.0769	1530.8	4.111	1.730
0.0951	1543.3	4.065	2.059	0.0923	1548.1	4.021	2.629	0.0949	1536.5	4.069	1.723
$(NH_4)_2SO_4$, 30 mass% of FA				K_2SO_4, 30 mass% of FA				$ZnSO_4$, 30 mass% of FA			
0.0064	1536.5	4.072	2.259	0.0028	1536.4	4.073	4.669	0.0028	1534.7	4.082	1.274
0.0193	1540.5	4.046	1.929	0.0199	1546.9	4.009	3.652	0.0197	1538.0	4.054	1.130
0.0289	1542.9	4.029	1.752	0.0369	1553.9	3.964	3.042	0.0367	1541.2	4.027	1.062
0.0516	1547.3	4.001	1.431	0.0539	1558.3	3.934	2.559	0.0538	1544.2	4.002	0.998
0.0742	1549.7	3.982	1.158	0.0710	1560.4	3.916	2.138	0.0709	1546.9	3.979	0.941
0.0937	1551.6	3.969	0.995	0.0882	1561.6	3.903	1.819	0.0881	1549.8	3.955	0.909
Na_2SO_4, 10 mass% of FA				$MgSO_4$, 10 mass% of FA				$CdSO_4$, 10 mass% of FA			
0.0072	1499.7	4.391	7.549	0.0061	1498.3	4.400	6.869	0.0058	1498.2	4.389	9.199
0.0287	1520.3	4.262	6.279	0.0245	1512.4	4.310	4.909	0.0233	1511.1	4.269	6.799
0.0502	1534.6	4.171	5.350	0.0431	1519.4	4.261	3.689	0.0409	1515.9	4.199	5.269
0.0645	1542.7	4.120	4.940	0.0616	1522.4	4.235	2.859	0.0585	1516.4	4.155	4.219
0.0789	1546.9	4.089	4.419	0.0803	1522.9	4.223	2.219	0.0764	1517.3	4.109	3.669
0.0932	1552.3	4.053	4.119	0.0991	1523.3	4.210	1.839	0.0943	1520.1	4.054	3.419
Na_2SO_4, 20 mass% of FA				$MgSO_4$, 20 mass% of FA				$CdSO_4$, 20 mass% of FA			
0.0058	1512.6	4.258	5.039	0.0057	1509.5	4.276	1.551	0.0059	1508.7	4.268	2.699
0.0232	1524.8	4.181	4.399	0.0230	1514.7	4.239	1.523	0.0239	1512.1	4.204	2.682
0.0406	1535.0	4.118	3.999	0.0404	1519.7	4.203	1.506	0.0421	1516.0	4.141	2.671
0.0580	1543.5	4.064	3.669	0.0578	1524.6	4.167	1.491	0.0603	1520.3	4.077	2.662
0.0754	1550.5	4.019	3.379	0.0753	1529.4	4.133	1.478	0.0786	1524.9	4.013	2.654
0.0929	1556.8	3.978	3.159	0.0929	1534.1	4.099	1.468	0.0971	1530.0	3.949	2.647
Na_2SO_4, 30 mass% of FA				$MgSO_4$, 30 mass% of FA				$CdSO_4$, 30 mass% of FA			
0.0027	1536.4	4.073	4.820	0.0029	1536.6	4.072	4.390	0.0029	1535.1	4.075	3.520
0.0191	1547.3	4.009	3.819	0.0203	1547.9	4.006	3.300	0.0201	1540.3	4.008	3.039
0.0354	1554.5	3.965	3.199	0.0378	1554.8	3.963	2.620	0.0375	1544.3	3.950	2.735
0.0518	1559.4	3.933	2.740	0.0554	1556.6	3.947	1.909	0.0550	1547.9	3.897	2.529
0.0682	1561.9	3.914	2.320	0.0731	1557.7	3.934	1.500	0.0726	1550.2	3.850	2.339
0.0846	1563.1	3.901	1.989	0.0908	1558.7	3.921	1.250	0.0903	1553.0	3.804	2.199

Table 8. Limiting apparent molar adiabatic compressibility (ϕ_K^0, $m^3\ mol^{-1}\ Pa^{-1}$) and experimental slope (S_K^*, $m^3\ mol^{-3/2}\ kg^{1/2}\ Pa^{-1}$) of some sulfates at 298.15 K in mixtures formamide (FA) – water

FA, mass%	$-\phi_K^0 \times 10^{10}$	$S_K^* \times 10^{10}$	$-\phi_K^0 \times 10^{10}$	$S_K^* \times 10^{10}$	$-\phi_K^0 \times 10^{10}$	$S_K^* \times 10^{10}$
	$(NH_4)_2SO_4$		K_2SO_4		$ZnSO_4$	
10	10.070	23.753	10.446	23.215	8.153	19.555
	(±0.058)	(±0.007)	(±0.083)	(±0.004)	(±0.028)	(±0.007)
20	4.419	7.668	4.970	7.735	1.800	0.251
	(±0.025)	(±0.003)	(±0.007)	(±0.001)	(±0.001)	(±0.002)
30	2.711	5.642	5.299	11.774	1.349	1.508
	(±0.010)	(±0.002)	(±0.017)	(±0.001)	(±0.007)	(±0.004)
	Na_2SO_4		$MgSO_4$		$CdSO_4$	
10	8.906	15.759	8.367	21.588	10.836	25.822
	(±0.046)	(±0.003)	(±0.009)	(±0.010)	(±0.099)	(±0.015)
20	5.663	8.267	1.578	0.364	2.716	0.221
	(±0.011)	(±0.001)	(±0.001)	(±0.001)	(±0.001)	(±0.001)
30	5.447	11.916	5.118	13.137	3.802	5.403
	(±0.014)	(±0.001)	(±0.090)	(±0.007)	(±0.016)	(±0.003)

where u is the ultrasonic velocity and ρ is the density of the solution. The apparent molal adiabatic compressibility (ϕ_K) of the solution was computed from the relation [43],

$$\phi_K = \frac{K_S M}{\rho} + \frac{1000(K_S\rho_0 - K_{S,0}\rho)}{m\rho\rho_0}, \qquad (12)$$

where K_S, $K_{S,0}$ are the adiabatic compressibility of solution and solvent respectively and m is the molal concentration of the solution. In equation (12) molality (m) has been used rather than concentration (c), because molality is independent of temperature and we performed acoustic calculations only at 298.15 K.

The limiting apparent molal adiabatic compressibilities (ϕ_K^0) were obtained by extrapolating the plots of ϕ_K versus $m^{1/2}$ of the solution to zero concentration by the computerized least-squares method [44, 45],

$$\phi_K = \phi_K^0 + S_K^* m^{1/2}, \qquad (13)$$

where S_K^* is the experimental slope. The values of m, u, K_S, ϕ_K, ϕ_K^0 and S_K^* for the studied electrolytes at 298.15 K in different aqueous binary mixtures of formamide are determined and recorded in Tables 7, 8. A perusal of Table 8 shows that ϕ_K^0 values are negative and S_K^* values are positive for all the ternary solutions. Since the values of ϕ_K^0 and S_K^* are measures of ion–solvent and ion–ion interactions respectively [46], the results are in good agreement with those drawn from the values of ϕ_V^0 and S_V^* discussed earlier.

CONCLUSION

In summary, the study reveals that ion–ion interactions are predominant over ion–solvent interactions for $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, K_2SO_4, $MgSO_4$, $ZnSO_4$ and $CdSO_4$ in different aqueous binary mixtures of formamide at all experimental temperatures. Also, the sulphates under investigation were found to act as structure makers in the solvent mixtures studied.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are thankful to the Departmental Special Assistance Scheme under the University Grants Commission, New Delhi (No. 540/6/DRS/2002, SAP-1) for the instrumental and financial assistance.

REFERENCES

1. D. Das, B. Das and D. K. Hazra, J. Solution Chem. **32**, 85 (2003).
2. J. M. McDowali and C. A. Vincent, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **1**, 1862 (1974).
3. M. R. J. Deck, K. J. Bird and A. J. Parker, Aust. J. Chem. **28**, 955 (1975).
4. M. N. Roy, B. Sinha, R. Dey and A. Sinha, Int. J. Thermophys. **26**, 1549 (2005).
5. M. N. Roy, B. Sinha, V. K. Dakua and A. Sinha, Pak. J. Sci. Ind. Res. **49**, 153 (2006).
6. M. N. Roy and A. Sinha., J. Indian. Chem. Soc. **83**, 160 (2006).
7. M. N. Roy and A. Sinha, Phys. Chem. Liq. **45**, 67 (2007).
8. A. Choudhury and M. N. Roy, Pak. J. Sci. Ind. Res. **48**(3), 162 (2005).

9. G. T. Fraser, R. D. Suenram and F. J. Lovas, J. Mol. Liq. **189**, 165 (1988).
10. D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, Purification of Laboratory Chemicals, 3rd edition, Pergamon Press, New York, (1988).
11. A. K. Covington and T. Dickinson, Physical chemistry of Organic Solvent systems, Plenum, London and New York, (1973) 5.
12. M. N. Roy, B. K. Sarkar and R. Chanda, J. Chem. Eng. Data, **52**, 1630 (2007).
13. A. M. Cases, A. C. G. Marigliano, C. M. Bonatti and H. N. Solimo, J. Chem. Eng. Data, **46**, 712 (2001).
14. A. C. G. Marigliano and H. N. J. Solimo, Chem. Eng. Data, **47(4)**, 796 (2002).
15. J. R. Suindells and T. B. Godfray, J. Res. Natd. Bur. Stand, **48**, 1 (1952).
16. D. P. Shoemaker and C. W. Garland, Experiment's in Physical Chemistry, McGraw-Hill, New York, 131 (1967).
17. V. K. Dakua, B. Sinha and M. N. Roy, Indian J. Chem. **45A**, 1381 (2006).
18. B. Sinha, B. K. Sarkar and M. N. Roy, J. Chem. Thermodynamics, **40**, 394 (2008).
19. M. N. Roy, A. Sinha and B. Sinha, J. Solution. Chem. **34**, 1311 (2005).
20. M. N. Roy, B. Sinha and V. K. Dakua, J. Chem. Eng. Data, **51**, 590 (2006).
21. M. N. Roy and A. Sinha, Fluid Phase Equilibria, **243**, 133 (2006).
22. M. N. Roy and M. Das, Russian J. Phys. Chem. **80**, S163 (2006).
23. B. K. Sarkar, B. Sinha and M. N. Roy, Russian J. Phys. Chem. **82 (6)**, c1 (2008).
24. O. Redllich and D. M. Meyer, Chem Rev. **64**, 221 (1964).
25. D. O. Masson, Phil. Mag. **8**, 218 (1929).
26. A. N. Kannappan and R. Palani, Indian J. Chem. **46A**, 54 (2007).
27. R. Gopal and P. Ramanand, Indian J. Chem. **16A**, 250 (1978).
28. N. Saha, B. Das and D. K. Hazra, J. Chem. Eng. Data. **40**, 1264 (1995).
29. F. J. Millero, J. Chem. Eng. Data, **18**, 407 (1973).
30. C. Guha, J. M. Chakraborty, S. Karanjai and B. Das, J. Phys. Chem. **107 B**, 12814 (2003).
31. P. S. Nikam, A. S. Sawant, J. S. Aher and R. S. Khainer, J. Indian Chem. Soc. **77**, 197 (2000).
32. F. J. Millero, Structure and Transport Processes in Water and Aqueous Solution, edited by R. A. Horne, Wiley, New York, **15**, 622 (1971).
33. R. Dey, A. Jha and M. N. Roy, J .Chem. Eng. Data, **46**, 1327 (2001).
34. *L. G. Hepler, Can.* J. Chem, **47**, 4613 (1969).
35. R. R. Gupta and M. Singh, Indian J. Chem. **46A**, 455 (2007).
36. G. Jones and M. Dole, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2950 (1929).
37. H. Falkenhagen and M. Dole, Phys. Z. **31**, 611 (1929).
38. T. S. Sharma and J. C. Ahluwalia, Rev. Chem. Soc. London, **2**, 217 (1973).
39. D. Feakins, D. J. Freemantle and K. G. Lawrence, J. Chem. Soc. Faraday Trans I, **70**, 795 (1974).
40. S. Glasston, K. Laidler and H. Eyring, The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York, 477 (1941).
41. M. L. Parmar and R. C. Thakur, Indian J. Chem. **45A**, 1631 (2006).
42. B. R. Reddy and D. L. Reddy, Indian J. Pure Appl. Phys. **37**, 13 (1999).
43. D. P. Gulwade, M. L. Norwade and K. N. Wadodkar, Indian J. Chem. **43A**, 2102 (2004).
44. F. Gucker, Chem. Rev. **13**, 111 (1933).
45. Debye and Huckel, Z Phys. **24**, 185 (1923).
46. K. N. Mehrotra and M. Anis, J. Indian Chem. Soc. **74**, 720 (1997).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1932–1935

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.3543081.7.:544.34

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В СМЕСИ ДИМЕТИЛФОРМАМИД–ВОДА ПРИ 298.15 K

© 2009 г. Л. П. Сафонова*,, Ю. А. Фадеева*, А. А. Пряхин***

**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

***Ивановский государственный химико-технологический университет*

E-mail: lps@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 17.10.2008 г.

Методом потенциометрического титрования определены константы диссоциации (pK_1 и pK_2) фосфорной кислоты в смесях вода – диметилформамид (0–0.65 мол. доли ДМФА) при 298.15 K. Экстраполяцией полученных величин на чистый ДМФА, а также методом сравнительного расчета оценены константы диссоциации кислоты в ДМФА.

Имеется большое число работ по определению констант диссоциации кислот различной природы в разных растворителях. При этом значения pK кислот, полученные разными авторами и различными методами в воде, в целом согласуются. Количество данных по константам диссоциации кислот в различных неводных и водно-органических средах ограничено и, кроме того, наблюдаются существенно большие различия в их значениях.

Цель настоящей работы – определение количественных характеристик процесса диссоциации фосфорной кислоты в смешанном растворителе вода – диметилформамид (ДМФА) методом потенциометрического титрования.

Данные по диссоциации фосфорной кислоты в неводных растворах достаточно редки. В [1] приводятся определенные кондуктометрическим методом константы диссоциации H_3PO_4 по первой ступени в метаноле, этаноле и ацетонитриле. В работах [2–4] приводятся данные по константе диссоциации H_3PO_4 по второй ступени в смесях тетрагидрофурана с водой. Однако наибольший интерес представляют данные работы [5], где методом кондуктометрического титрования растворов фосфорной кислоты в ДМФА определены константа диссоциации по первой ступени и константа димеризации ($pK_{дисс} \approx 5.92$, $pK_{димер} = -3.38$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка реактивов. Использовали N,N-диметилформамид классификации "х.ч.", который подвергали двойной перегонке под вакуумом ($p = 133$ Па) при 310 K с отбором средней фракции. Перегонку ДМФА производили на установке из стекла "пирекс", собранной на шлифах. Содержание воды в ДМФА определяли амперометрическим титрованием реактивом Фишера, оно не превышало 0.01%. Содержание воды в ДМФА учитывали при приготовлении смеси ДМФА–H_2O гравиметрическим методом.

Растворы фосфорной кислоты в смесях ДМФА–H_2O готовили с использованием 100%-ной фосфорной кислоты классификации analytical grade производства "Aldrich" (чистота 99.999%) методом последовательных разбавлений бинарным растворителем до заданных концентраций весовым методом.

В качестве фоновых электролитов использовали кристаллические бромид тетраэтиламмония (Et_4NBr) классификации analytical grade производства "Aldrich" и KCl классификации "ч.д.а.". Процедура очистки Et_4NBr включала перекристаллизацию из смеси этанол – бидистиллированная вода (трехкратно перегнанная) и сушку в вакуумном шкафу при 363.15 K в течение 48 ч. Очищенную соль хранили в боксе над P_2O_5. Дополнительным потенциометрическим титрованием было показано отсутствие в данных веществах кислотно-основных примесей.

Исходным раствором для приготовления серии калибровочных растворов хлорной кислоты в смесях ДМФА–H_2O был готовый 70%-ный водный раствор $HClO_4$ (производства "Aldrich", чистота 99.999%). Приготовленный раствор имел максимальную концентрацию $HClO_4$ (~0.085 моль/кг). Растворы с более низкой концентрацией $HClO_4$ готовили методом последовательных разбавлений бинарным растворителем.

Для приготовления буферных растворов использовали следующие вещества: бензойную кислоту (производства "Aldrich", 99.5%), бензоат калия (производства "Fluka", 99.0%), салициловая кислота (производства "Acros Organics", 99.0%), салицилат натрия (производства "Acros Organics", 99.0%), которые высушивали в вакуумном шкафу при 363.15 K в течение 6 ч.

Таблица 1. Кислотность буферных растворов I и II в смесях ДМФА–H_2O при 298.15 K

Величина	ДМФА, мас. %					
	10	30	50	70	90	100
буферный раствор I						
pa_{H^+}	2.93	3.09	3.47	3.96	5.80	7.99
pH	3.07	3.21	3.50	3.95	5.90	6.76
буферный раствор II						
pa_{H^+}	4.29	4.75	5.32	6.29	8.72	12.09
pH	4.22	4.77	5.37	6.23	8.85	10.93

Обозначения: буферный раствор I – салициловая кислота (0.01 *m*) + салицилат натрия (0.01 *m*), буферный раствор II – бензойная кислота (0.01 *m*) + бензоат калия (0.01 *m*).

Раствор гидроксида тетраэтиламмония (Et_4NOH) в воде (20%-ный) производства "Aldrich" классификации analytical grade использовали без дополнительной очистки.

Потенциометрическое исследование. Потенциометрическое титрование растворов фосфорной кислоты с концентрацией от 0.005 до 0.02 моль/кг в смесях ДМФА–вода различного состава (0–0.65 мол. доли ДМФА) проводили раствором гидроксида тетраэтиламмония в смешанном растворителе соответствующего состава. Концентрация Et_4NOH на порядок превышала концентрацию титруемого раствора кислоты. Ионную силу при титровании создавали фоновым электролитом KCl или Et_4NBr, она варьировалась в интервале от 0.013 до 1.437 моль / кг. Выбор фонового электролита и максимальное значение ионной силы определялись растворимостью солей при каждом конкретном составе смешанного растворителя. Плотность для пересчета моляльных концентраций в молярные взята из [6].

Измерения ЭДС проводили с помощью анализатора ОР-300 (фирмы Radelkis) в термостатируемой электрохимической ячейке:

Ag | AgCl || кислота,

SE, S || стеклянный электрод (H),

где S – водный или смешанный растворитель, SE – фоновый электролит. В работе использовали комбинированный электрод (состоящий из хлорсеребряного и стеклянного электродов) фирмы Radelkis.

Точность измерения ЭДС на ОР–300 составляла ±0.1 мВ. Значение потенциала для всех растворов считали установившимся, если его изменение не превышало 0.1 мВ в течение 5 мин. Время установления равновесия во всех исследованных системах не превышало 10 мин. Электрохимическую ячейку термостатировали при 298.15 K с помощью термостата Termex VT-8-02, точность поддержания температуры составляла ±0.05 K.

Калибровка стеклянного электрода для работы в водных растворах проводилась по водным буферным растворам с pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 (Radelkis). Экспериментальное значение тангенса угла наклона прямой ($E = f(pH)$) было близко к теоретическому. Калибровка электрода для работы в смешанном водно-органическом растворителе проводилась двумя способами. Во-первых, на основе растворов хлорной кислоты в смеси ДМФА-H_2O соответствующего состава. При этом предполагалось, что кислота полностью диссоциирует в изученных растворителях, а значение среднеионного коэффициента активности рассчитывалось на основании теории Дебая–Хюккеля. Во-вторых, на основе буферных растворов, рекомендованных в работе [7]. Параметры используемых буферных растворов приведены в табл. 1.

Параметры электрода, полученные с использованием обоих методов калибровки, приведены в табл. 2. Видно, что экспериментальные значения тангенса угла наклона зависимости, соответствующей уравнению Нернста, полученные различными способами, хорошо согласуются как между собой и с теоретической величиной (θ = 59.16). Следова-

Таблица 2. Результаты калибровки комбинированного электрода с использованием буферных растворов и растворов $HClO_4$

x	x_1	Буферные растворы		Растворы $HClO_4$	
		θ	E_0, мВ	θ	E_0, мВ
10	0.0266	57.79	408.9	57.2	404.6
30	0.0956	57.83	375.4	57.98	374.4
50	0.1977	58.13	354.1	57.56	355.1
70	0.3651	57.79	332.9	58.21	332.3
90	0.6893	57.81	292.7	57.76	291.5

Обозначения: θ – тангенс угла наклона зависимости, соответствующей уравнению Нернста, x и x_1 – концентрация ДМФА, мас. % и мол. доли соответственно.

Таблица 3. Значения термодинамических констант диссоциации H_3PO_4 (pK_1, pK_2) в смеси ДМФА – H_2O (pK_s – константа автопротолиза растворителя, x_1 – мол. доли ДМФА)

x_1	pK_s [9]	pK_1	pK_2
0	14.00	2.12	7.13
0.05	13.82	3.15	7.77
0.1	14.22	3.69	8.14
0.15	14.55	3.91	8.40
0.2	14.90	4.32	8.57
0.25	15.40	4.85	8.86
0.3	15.81	5.06	8.90
0.4	16.62	5.68	9.24
0.5	17.43	5.90	9.30
0.65	18.64	6.38	9.54

Таблица 4. Константы диссоциации протонных кислот в воде и ДМФА [11]

Кислота	pK_w	$pK_{ДМФА}$
Муравьиная	3.75	11.65
Хлоруксусная	2.81	10.1
Бензойная	4.21	12.3
Лимонная	3.10	10.1
3,4-Диметилбензойная	4.40	13.0
3-Бромбензойная	3.81	11.3
3,4-Дихлорбензойная	3.6	11.0
4-Нитробензойная	3.45	10.6
3,5-Динитробензойная	2.82	8.9

Примечание. Значение $a = 3.4858$, $b = 2.1123$.

тельно, для проведения калибровки стеклянного электрода можно рекомендовать как растворы $HClO_4$, так и предложенные в [7] буферы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На кривых потенциометрического титрования растворов фосфорной кислоты в смешанном растворителе ДМФА–H_2O при всех изученных составах определяются два скачка титрования. При увеличении содержания неводного компонента происходит резкое падение интенсивности скачков титрования, что позволяет судить об уменьшении степени диссоциации фосфорной кислоты в смеси ДМФА–H_2O.

Для расчета концентрационных констант диссоциации была использована программа "pH-метр" [8]. В данной программе на каждом шаге титрования были рассчитаны величины $pH = -\lg c(H^+)$ из данных по калибровке электрода и концентрации базисных частиц. В растворах H_3PO_4 учитывались следующие равновесия:

$$H_3PO_4 \leftrightarrow H_2PO_4^- + H^+ \ (pK_1), \qquad (1)$$

$$H_2PO_4^- \leftrightarrow HPO_4^{2-} + H^+ \ (pK_2), \qquad (2)$$

а также реакция автопротолиза смешанного растворителя H_2O–ДМФА, константы которого взяты из [9]. В качестве базисных частиц были выбраны H^+ и HPO_4^{2-}.

Зависимость полученных концентрационных констант диссоциации кислот от ионной силы раствора при всех составах смешанного растворителя линейна. Экстраполяцией данной зависимости на нулевую ионную силу раствора были получены значения термодинамических констант диссоциации. Результаты расчетов, а также значение константы автопротолиза растворителя (pK_s), приведены в табл. 3. Значения констант диссоциации кислоты в воде хорошо согласуются с литературными данными ($pK_1 = 2.148$, $pK_2 = 7.199$ [10]). Как видно из табл. 3, изменение состава смешанного растворителя в большей степени влияет на константу диссоциации фосфорной кислоты по первой ступени, чем по второй: увеличение содержания ДМФА в смеси приводит к изменению K_1 на шесть порядков величины, в то время как значение K_2 изменяется только на три.

Поскольку нам не удалось провести потенциометрический эксперимент в N,N-диметилформамиде ввиду плохой растворимости в нем используемых компонентов, то были предприняты различные попытки оценить значения констант диссоциации H_3PO_4 на основе имеющихся экспериментальных и литературных данных. Прежде всего, константы диссоциации кислоты в ДМФА были получены экстраполяцией зависимости полученных pK от состава бинарного растворителя на чистый ДМФА. Также была проведена экстраполяция зависимости величин pK от обратной диэлектрической проницаемости и константы автопротолиза растворителя pK_s на соответствующие значения для чистого ДМФА. Кроме того, была проведена оценка констант диссоциации кислоты в ДМФА методом сравнительного расчета по уравнению:

$$pK_{ДМФА} = a + bpK_w,$$

с использованием данных [11] по константам диссоциации различных кислот в воде (pK_w) и ДМФА ($pK_{ДМФА}$) (табл. 4).

Полученные таким образом значения констант диссоциации кислоты в ДМФА представлены в табл. 5. Как видно из табл. 5, результаты расчетов хорошо согласуются между собой, в то же время отличаются от значения $pK_{дисс} \approx 5.92$, полученного в [5] методом кондуктометрического титрования. Такое расхождение может быть связано как с тем, что в [5] учитывалась диссоциация кис-

Таблица 5. Значения констант диссоциации H_3PO_4 в ДМФА, полученные на основе экстраполяции различных функций

Функция	pK_1	pK_2
$pK = f(x)$	8.41	10.55
$pK = f(1/\varepsilon)$	8.18	10.43
$pK = f(pK_s)$	8.84	10.76

Примечание. Методом сравнительного расчета получено $pK_1 = 7.97$.

лоты только по первой ступени, так и с тем, что согласно [12], метод кондуктометрического титрования больше подходит для изучения диссоциации достаточно сильных кислот ($pK_{дисс} = 1.9–5.2$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00288).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bandyopadhyay G., Lahiri S.C.* // Z. Phys. Chem. 2002. B. 216. S. 729.
2. *Barron D., Buti S., Ruiz M., Barbosa J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 295.
3. *Muinasmaa U., Rafol C., Bosch E., Roses M.* // Anal. Chim. Acta. 1997. V. 340. P. 133.
4. *Barbosa J., Barron D., Buti S.* // Ibid. 1999. V. 389. P. 31.
5. *Masashi Hojo, Hiroshi Hasegawa, Zhidong Chen* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1996. V. 69. № 8. P. 2215.
6. *Safonova L.P., Pryahin A.A., Fadeeva J.A., Shmukler L.E.* // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. № 6. P. 1381.
7. *Александров В.В., Бурахович А.А.* Об измерении pH неводных растворов – Физическая химия растворов. М.; Л.: Наука, 1972. С. 154–159.
8. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорг. химии. 1986. Т. 36. № 1. С. 10.
9. *Gonzalez G.A., Herrador A.M.* // Anal. Chim. Acta. 1997. V. 356. P. 253.
10. *Martell A.E., Smith R.M.* Critical Stability Constants: Inorganic Complexes. 1982. V. 5.
11. *Sidahmed I.M., Wells C.F.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1988. V. 84. № 4. P. 1153.
12. Eve Koort Uncertainty Estimation of Potentiometrically Measured pH and pK_a Values // PhD Dissertation. Department of Chemistry. University of Tartu. Estonia, Tartu University Press, 2006.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1936–1941

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.2

ДОСТИЖИМЫЙ ПЕРЕГРЕВ РАСТВОРОВ АЗОТ–ГЕЛИЙ

© 2009 г. В. Г. Байдаков

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт теплофизики, Екатеринбург

E-mail: baidakov@itp.uran.ru

Поступила в редакцию 23.06.2008 г.

Методом измерения времени жизни исследована нуклеация паровой фазы в перегретых жидких растворах азот–гелий. В опытах при давлениях $p = 0.5$, 1.0 МПа и нескольких значениях концентрации получены зависимости среднего времени жизни метастабильного раствора от температуры. Определена частота нуклеации J, которая изменялась в опыте от 10^4 до 10^8 $с^{-1}$ $м^{-3}$. Показана определяющая роль адсорбции легколетучего компонента на границе метастабильная жидкость–критический пузырек в понижении температуры достижимого перегрева раствора по мере роста его концентрации. Результаты экспериментов сопоставлены с теорией гомогенной нуклеации. Отмечено систематическое расхождение теории и опыта, которое связывается с влиянием размерного эффекта на поверхностное натяжение зародыша и работу его образования.

Фазовый переход первого рода начинается с образования зародышей новой фазы. Нуклеация может протекать по гомогенному или гетерогенному механизму. Центрами гетерогенного зародышеобразования являются загрязнения и дефекты внутри системы или отдельные участки стенок сосуда, внешние поля и другие неконтролируемые воздействия. Обнаружить присутствие гетерогенных центров зародышеобразования легко, но включить их в систему физического описания, ввиду отсутствия данных о природе затравочных центров, достаточно трудно.

Гомогенное зародышеобразование предполагает "чистые" условия в системе. Внутренняя причина гомогенного зародышеобразования связана с флуктуациями при тепловом движении коллектива взаимодействующих частиц. Флуктуации приводят к возникновению жизнеспособных зародышей новой фазы, которые имеют характерный размер больше некоторого критического значения R_*. Появление зародыша связано с преодолением потенциального барьера W_*, после чего рост новой фазы сопровождается убылью термодинамического потенциала. Кинетика спонтанного образования зародышей в "чистой" системе описывается теорией гомогенного зародышеобразования [1–3]. Теория основана на фундаментальных физических представлениях и в этом смысле она универсальна. Для стационарного случая результат теории можно представить в следующем виде

$$J = \rho B \exp(-W_*/k_B T), \qquad (1)$$

где J – частота зародышеобразования, среднее число жизнеспособных зародышей образующихся в единице объема исходной метастабильной фазы в единицу времени, ρ – числовая плотность метастабильной фазы, B – кинетический множитель, учитывающий динамику роста зародыша околокритического размера, k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Так как создать идеально чистую систему невозможно, как и невозможно полностью исключить все внешние воздействия, например, естественный радиационный фон, то всегда существуют сомнения в возможности наблюдения на опыте гомогенного зародышеобразования.

По-видимому, наиболее удобными объектами для реализации гомогенного зародышеобразования являются перегретые криогенные жидкости. Хорошее смачивание криогенными жидкостями большинства твердых материалов, малое содержание в них газонасыщенных твердых взвешенных частиц и растворенных газов – все это позволяет надеяться на достижение в таких системах условий зародышеобразования, близких к идеально чистым. Опыты по перегреву однокомпонентных криогенных жидкостей подтверждают эту точку зрения [4–13].

Особый интерес представляет изучение нуклеации в растворах. Наличие дополнительных степеней свободы в растворе может существенно изменить характер протекающих в них нуклеационных процессов. Избыточная адсорбция на границе зародыш–материнская фаза влияет на величину работы образования критического зародыша W_*. В процессе нуклеации в критическом зародыше может не достигаться равновесный состав газовой смеси, тогда результирующий поток зародышей J пойдет с обходом седловой точки потенциального барьера.

Среди растворов особое место занимают газированные жидкости. Для таких систем характерна малая растворимость газонасыщающей компо-

ненты при сильной адсорбции. Экспериментальные исследования нуклеации в газонасыщенных жидкостях при низких приведенных температурах выявили значительное рассогласование теории гомогенной нуклеации и опыта [14–16]. В этой работе мы представляем результаты исследований кинетики спонтанного вскипания перегретого жидкого раствора азот–гелий, в котором гелий является слаборастворимой, легколетучей добавкой. Опыты проводятся при температурах близких к критической точке растворителя (азота).

На рис. 1 показана фазовая диаграмма раствора азот–гелий в координатах p, T в окрестности критической линии. Растворение гелия в жидком азоте приводит к существенному повышению давления фазового равновесия, особенно при низких температурах. Граница диффузионной неустойчивости раствора – диффузионная спинодаль, определяемая условием $(\partial\mu/\partial c)_{p,T} = 0$, где μ – химический потенциал, изменяется при этом незначительно. Таким образом, газонасыщение расширяет область метастабильных состояний жидкой фазы. Если при температуре $T = 115$ K в чистом жидком азоте спинодальному состоянию отвечает растяжение $\Delta p_{sp} = p_s - p_{sp} \simeq 1.6$ МПа, то при растворении в азоте 3 мол. % гелия величина Δp_{sp} возрастает до 3.5 МПа.

Поверхностное натяжение раствора азот–гелий при температурах близких к критической точке растворителя нами было измерено ранее [17]. Полученные в работе [17] данные свидетельствуют, что в системе азот–гелий гелий выступает как поверхностноактивная добавка, понижая поверхностное натяжение азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения кинетики спонтанного вскипания раствора азот–гелий использовался метод измерения времени жизни [18]. Экспериментальная установка и методика проведения опытов подробно описаны в работах [13, 19]. Жидкий раствор с заданной концентрацией газонасыщающего компонента c помещался в стеклянный капилляр объемом $V \simeq 68$ мм^3. При фиксированной температуре T раствор переводился в метастабильное состояние сбросом давления до заданного значения p. Для снижения эффекта адиабатического охлаждения жидкости при сбросе давления и уменьшения пульсаций сброс давления производился в два этапа. Вначале до промежуточного значения $p_m = (p_s - p)/2$ и затем, после некоторой выдержки, к конечному значению p. В опыте измерялось время ожидания вскипания перегретого раствора τ (T, p, c = const). Так как после образования критического зародыша характерное время перехода метастабильной фазы в двухфазное состояние τ_r на несколько порядков меньше времени ожидания появления первого критического зародыша τ_n, то время τ отождествлялось с временем нуклеации τ_n, т.е. $\tau \simeq \tau_n$. В сериях из $N = 40$–80 измерений τ определялось среднее время жизни перегретого раствора $\bar{\tau} = \sum_{i=1}^{N} \tau_i / N$ и по формуле $J = (\bar{\tau} V)^{-1}$ рассчитывалась частота нуклеации – число закритических зародышей, образующихся в единице объема жидкости в единицу времени. Погрешность измерения температуры в опыте ±0.02 K, давления – ±0.005 МПа. Концентрация гелия в растворе определялась непосредственно в стеклянном капилляре по давлению насыщенных паров до и после проведения опытов. Использовались данные по фазовому равновесию работ [20, 21].

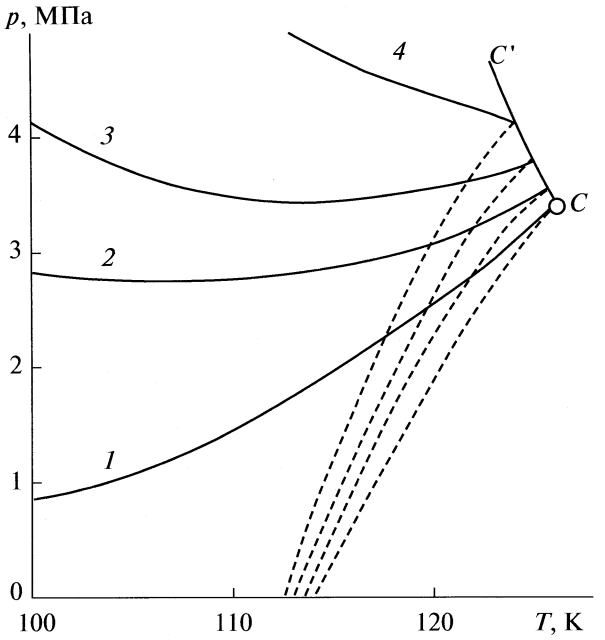


Рис. 1. p, T-проекция фазовой диаграммы азот–гелий. Сплошные линии – кривые фазового равновесия, штриховые линии – диффузионная спинодаль; c = 0 (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*), 3 мол. % (*4*); CC' – критическая линия.

Для приготовления растворов использовались газы высокой чистоты: N_2 – 99.999%, He – 99.998%. Опыты проведены при двух значениях давления p = 0.5 и 1.0 МПа и четырех значениях концентрации гелия в азоте (c = 0, 0.025, 0.090, 0.185 мол. %). Среднее время жизни перегретого раствора изменялось от 0.2 до 800 с, что соответствует интервалу частот нуклеации $J = 10^4$–10^8 с$^{-1}$ м$^{-3}$. Результаты экспериментов в виде зависимостей среднего времени жизни и частоты нуклеации от температуры при фиксированных значениях давления и концентрации в полулогарифмическом масштабе представлены на рис. 2 и 3. Как и для однокомпонентных жидкостей (светлые точки на рис. 2 и 3), на изобарах раствора можно выделить

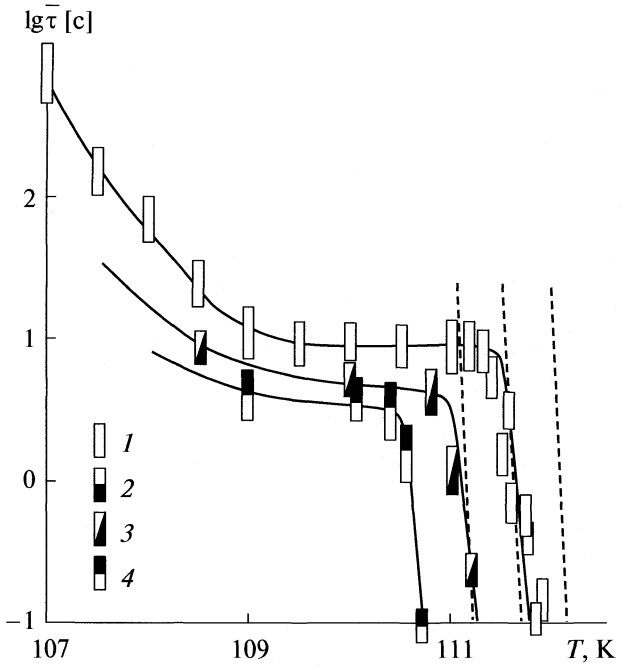


Рис. 2. Температурные зависимости среднего времени жизни раствора азот–гелий при давлении p = = 0.5 МПа и концентрациях: c = 0 (*1*), 0.025 (*2*), 0.09 (*3*), 0.185 мол. % (*4*). Штриховые линии – результат расчета по теории гомогенной нуклеации.

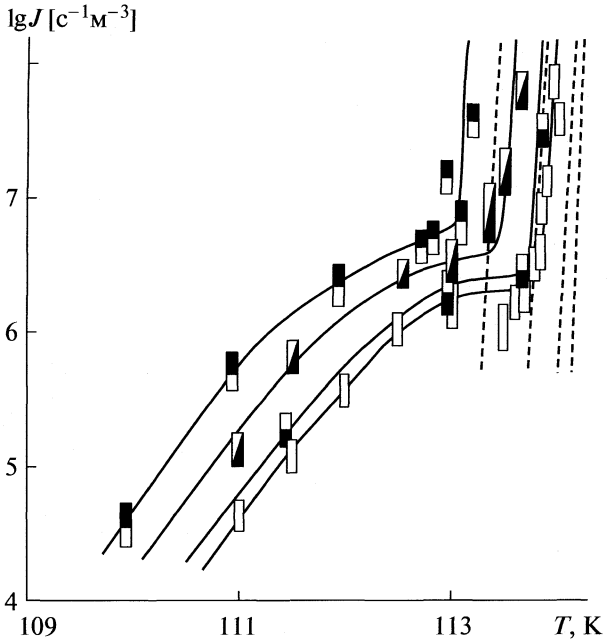


Рис. 3. Температурные зависимости частоты нуклеации в растворе азот–гелий при давлении p = 1.0 МПа и различных концентрациях. Обозначения см. рис. 2.

два участка, отличающихся характером температурной зависимости среднего времени жизни, а следовательно, и частоты нуклеации. При достижении определенной температуры на экспериментальных кривых наблюдается участок резкого понижения $\bar{\tau}$ и возрастания J (граница достижимого перегрева). Здесь при увеличении температуры на 1 K частота нуклеации увеличивается на 10–15 порядков. Появление при $J \le 5 \times 10^6$ с$^{-1}$ м$^{-3}$ на экспериментальных изобарах участков с менее сильной температурной зависимостью свидетельствует о том, что вскипание жидкости здесь инициируется действием центров иной природы, чем при $J > 5 \times 10$ с$^{-1}$ м$^{-3}$.

Температуры достижимого перегрева чистого азота ранее измерялись в работах [7, 8]. Результаты этой работы в пределах 0.05 K согласуются с данными работы [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление теории гомогенной нуклеации и эксперимента

Теория вскипания газированных жидкостей рассматривалась в работах [22, 23] и в наиболее общем виде в работах [24, 13]. Как и в случае однокомпонентной жидкости, стационарная частота гомогенной нуклеации в растворе определяется выражением (1).

Для работы образования критического пузырька имеем:

$$W_* = \frac{16\pi}{3}\frac{\sigma^3}{(p''_* - p)^2}, \qquad (2)$$

где p''_* – давление в критическом пузырьке, σ – поверхностное натяжение на границе пузырек–метастабильный раствор, которое при заданных T и c полагается равным его значению на плоской границе раздела фаз (макроскопическое приближение).

Если жидкость несжимаема, а парогазовая смесь в пузырьке идеальна, то при малых концентрациях газонасыщающего компонента в жидкости и небольших перегревах, когда $W_*/k_BT \gg 1$, давление в критическом пузырьке определяется выражением [13]

$$p''_* = p_s - (p_s - p)(v_{0s}/v''_{0s}), \qquad (3)$$

где p_s – давление насыщения над раствором, v_{0s} и v''_{0s} – удельные объемы жидкости и пара на линии насыщения чистого растворителя. При выводе формулы (3) полагалось, что концентрация газовой смеси в критическом пузырьке c''_* близка к равновесной концентрации насыщенного пара c''_s раствора при плоской границе раздела фаз.

При положительных давлениях и температурах близких к критической точке динамика роста

пузырька околокритического размера в перегретой невязкой газированной жидкости определяется главным образом скоростью испарения компонентов смеси. Диффузионным подводом летучего компонента к пузырьку можно пренебречь. Тогда согласно [24] при малых концентрациях газонасыщающего компонента в жидкой фазе для кинетического множителя можно записать

$$B = (2\sigma/\pi m)^{1/2}, \qquad (4)$$

где $m = [m_1^{-1/2}(1 - c''_*) + m_2^{-1/2} c''_*]^{-2}$, m_1 и m_2 – массы молекул первого и второго компонента, c''_* – концентрация второго компонента в критическом зародыше. При $c \longrightarrow 0$ выражение (3) переходит в формулу для давления пара в критическом пузырьке однокомпонентной системы [18], а формула (4) совпадает с полученной ранее Каганом для чистой жидкости [25].

Результаты расчета частоты нуклеации (среднего времени жизни) по уравнениям (1)–(4) с использованием данных по термодинамическим свойствам раствора азот–гелий работ [17, 20, 21] показаны на рис. 2 и 3 штриховыми линиями. При близких наклонах экспериментальных (участки изобар с большой крутизной) и теоретических линий экспериментальные значения температуры перегрева как чистого азота, так и раствора азот–гелий всегда ниже теоретических.

Предэкспоненциальный множитель в (1) очень слабо зависит от температуры, давления, концентрации. В первом приближении его можно считать постоянным в области экспериментально достижимых перегревов. Тогда

$$\left(\frac{\partial \ln J}{\partial T}\right)_{p,c} \approx -\left(\frac{\partial (W_*/k_B T)}{\partial T}\right)_{p,c} \qquad (5)$$

и для оценки крутизны температурной зависимости J достаточно знать поведение работы образования критического зародыша. Близость наклонов теоретических и экспериментальных изобар при небольшом расхождении в температурах перегрева свидетельствует в пользу гомогенного механизма нуклеации при $J > 5 \times 10^6$ с$^{-1}$ м$^{-3}$.

При растворении гелия в азоте температура достижимого перегрева T_n уменьшается, а величины перегрева $\Delta T_n = T_n - T_s$ и растяжения $\Delta p_n = p_s - p_n$ растут. Это связано с ростом капиллярного давления $p''_* - p$ и понижением σ. Уменьшение σ вызвано адсорбцией легкого компонента в поверхностный слой пузырька. Как правило, время релаксации для образования зародыша превышает время установления адсорбционного равновесия, что позволяет использовать равновесное значение поверхностного натяжения при описании нуклеации.

Из (1)–(3) для концентрационной зависимости частоты нуклеации имеем

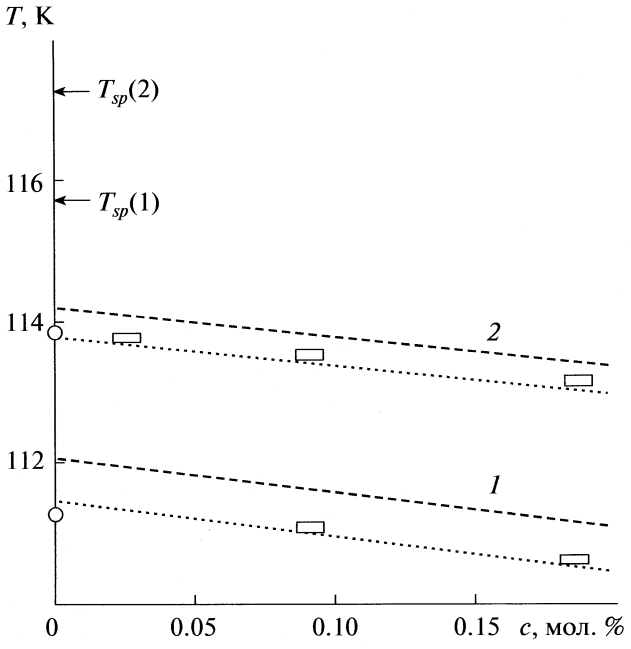


Рис. 4. Температура достижимого перегрева раствора азот–гелий ($J = 10^7$ с$^{-1}$ м$^{-3}$) и спинодаль азота (стрелки) при давлениях $p = 0.5$ (*1*) и 1.0 (*2*) МПа. Штриховая линия – результат расчета по теории гомогенной нуклеации с использованием макроскопического поверхностного натяжения, пунктирная – то же при учете зависимости $\sigma(R^*)$.

$$\left(\frac{\partial \ln J}{\partial c}\right)_{T,p} \approx -\frac{W_*}{k_B T}\left[\frac{3}{\sigma}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_T - \frac{2}{p_s - p}\left(\frac{\partial p_s}{\partial c}\right)_T\right], \qquad (6)$$

Второе слагаемое в квадратных скобках уравнения (6) в 30–40 раз меньше первого, поэтому в первом приближении

$$\left(\frac{\partial \ln J}{\partial c}\right)_{T,p} \approx -\frac{3 W_*}{\sigma k_B T}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_T. \qquad (7)$$

В идеальном растворе производная $(\partial\sigma/\partial c)_T$ пропорциональна относительной адсорбции $\Gamma_{2(1)}$. Для газонасыщенного раствора азот–гелий $(\partial\sigma/\partial c)_T < 0$. Растворение легколетучего компонента в жидком азоте влияет не только на температуру достижимого перегрева, но и на характер концентрационной зависимости J от c.

На рис. 4 представлена концентрационная зависимость температуры достижимого перегрева раствора азот–гелий при $J = 10^7$ с$^{-1}$ м$^{-3}$ и двух значениях давления. Там же стрелкой отмечена температура спинодали чистого азота – границы механической неустойчивости, определяемой условием $(\partial p/\partial v)_T = 0$. На рис. 4 спинодаль приводится по данным работы [26]. Как показано в [27], в слабых растворах положения на фазовой диаграмме состояний механической и диффузионной границ неустойчивости отличаются незначительно. При давлении 1.0 МПа и концентрации гелия в

Некоторые параметры критических пузырьков раствора азот–гелий при давлении $p = 1.0$ МПа

c, мол. %	T, K	p_s, МПа	W_*/k_BT	σ, мН/м	R_*, нм	n''_*	n''_{2*}
0	114.18	1.855	73.3 ± 0.1	1.55 ± 0.01	4.22 ± 0.05	347 ± 1	–
0.09	113.79	1.896	73.5 ± 0.1	1.60 ± 0.01	4.15 ± 0.05	337 ± 1	62 ± 1
0.185	113.36	1.943	73.7 ± 0.1	1.66 ± 0.01	4.07 ± 0.05	328 ± 1	114 ± 1

Примечание. Величина $\lg J = 7$.

азоте 0.185 моль% достигнутый в опыте перегрев раствора $\Delta T_n \simeq 16$ K. Спинодаль лежит примерно на 3 K выше.

Как следует из рис. 4, теоретические значения температуры достижимого перегрева во всем исследованном диапазоне концентраций примерно на 0.5 K ($p = 0.5$ МПа) и 0.3 K ($p = 1.0$ МПа) выше экспериментальных. В работе [7] в рамках теории капиллярности Ван-дер-Ваальса определена зависимость поверхностного натяжения критических пузырьков чистого азота от радиуса кривизны разделяющей поверхности. Учет размерной зависимости в формуле (2) для работы образования зародыша новой фазы позволяет согласовать теорию гомогенной нуклеации и эксперимент по величине T_n в пределах погрешности эксперимента и использованных при расчетах данных о свойствах чистого азота. Аналогичные [7] расчеты зависимости $\sigma(R_*)$ для раствора кислород–гелий проведены в работе [27], где показано, что при малых концентрациях величина $\delta T = T_n[\sigma] - T_n[\sigma(R_*)] \simeq \text{const}$ и совпадает со значением для чистого растворителя. В этом приближении на рис. 3 пунктирными линиями показаны границы достижимого перегрева раствора азот–гелий при учете размерной зависимости поверхностного натяжения критического пузырька.

Основные параметры критических пузырьков и нуклеационного процесса в растворе азот–гелий приводятся в таблице. Радиус критических пузырьков R_* рассчитывался из условия их механического равновесия с перегретым раствором по данным о давлении в пузырьке (3) и поверхностном натяжении работы [17]. Для условий опытов величина R_* лежит в пределах 3–4 нм, а общее число молекул в них n''_*, рассчитанное по данным о плотности паровой фазы, порядка 300–350.

Существенное отклонение экспериментальных кривых от расчетных при $J < 5 \times 10^6$ $с^{-1}м^{-3}$ свидетельствует о том, что здесь вскипание инициируется действием внешнего фактора или готовыми центрами кипения. Подобие зависимостей $\bar{\tau}(T)$ и $J(T)$ для чистого азота и растворов гелия в азоте говорит о нечувствительности жидкости к присутствию растворенного газа. Сам по себе растворенный газ не может привести к гетерогенному зародышеобразованию. Однако он может стабилизировать газ на частицах посторонних примесей в жидкости, приводить к росту пузырьков газа за счет избирательной диффузии. Перед началом измерений всегда имел место этап "приработки" капилляра. На этом этапе в жидкости создавалось избыточное (на 0.5–1.0 МПа) давление по сравнению с давлением насыщенных паров. Раствор выдерживался под этим давлением в течение 5–10 мин.

Выдержка под давлением приводила к растворению газовых полостей и смачиванию диспергированных твердых частиц и внутренних стенок капилляра. Последующий сброс давления и вскипание жидкости обеспечивали отток газа из микротрещин и полостей на поверхности твердых частиц и стенке капилляра. Процедура сброса–повышения давления многократно повторялась. После завершения этапа приработки значения $\bar{\tau}$ воспроизводились в пределах статистической погрешности определения данной величины, которой на рис. 2 и 3 соответствует вертикальный размер изображающей точки. Существенно более низкие по сравнению с теоретическими значения температуры вскипания раствора при относительно больших средних временах жизни связаны, повидимому, с инициирующим действием внешнего фактора – радиационным фоном [4, 18].

Таким образом, газированная жидкость – двухкомпонентный раствор, в котором для растворяемого компонента характерно ослабленное по сравнению с растворителем межмолекулярное воздействие. Это обусловливает малое содержание растворенного газа в жидкой фазе и его повышенную концентрацию в паровой.

При расчете частоты нуклеации в системе азот–гелий мы пренебрегли диффузионным подводом растворенного газа к растущему пузырьку. Чтобы оценить возможный вклад диффузионных процессов в динамику формирования критического пузырька оценим число молекул азота и гелия, присутствующих в объеме критического размера до образования зародыша. Расчет проведем для температуры $T = 113$ K, давления $p = 1.0$ МПа и концентрации гелия в азоте $c = 0.2$ мол. % (см. таблицу). Полагая газ распределенным равномерно, получим, что в объеме раствора, равного объему критического пузырька, до образования зародыша содержится ~3500 молекулы азота и 7 – гелия, а после образова-

ния зародыша – приблизительно 215 молекул азота и 110 – гелия. Таким образом, в процессе зародышеобразования молекулы растворителя покидают объем критического размера и, тем не менее, критический зародыш состоит, главным образом, из молекул растворителя. Подвод к зародышу дополнительно 103 молекулы гелия может произойти в процессе хаотического теплового движения молекул.

Экспериментальные данные по кинетике спонтанного вскипания раствора азот–гелий свидетельствуют, что нуклеация протекает по двум механизмам – гомогенному и гетерогенному. Гетерогенный характер нуклеации проявляется при температурах ниже некоторого граничного значения и обусловлен, скорее всего, действием естественного радиационного фона, хотя не исключается и влияние на процесс зародышеобразования центров вскипания, каким-то образом распределенных на стенках измерительного капилляра.

При частотах нуклеации больших 5×10^6 с$^{-1}$ м$^{-3}$ вскипание раствора инициируют центры флуктуационной (гомогенной) природы. Здесь скорость нарастания частоты нуклеации по мере увеличения температуры, как в чистом веществе, так и в растворе хорошо согласуется с теорией гомогенной нуклеации. При близких значениях производной $(\partial \ln J/\partial T)_{p,c}$ опытные данные по температуре перегрева T_n всегда ниже теоретических. Характерные радиусы критических пузырьков на границе спонтанного вскипания раствора несколько меньше, чем в чистом растворителе и составляют 3–4 нм. Можно ожидать, что поверхностное натяжение столь малых пузырьков будет отличаться от его значения на плоской межфазной границе. Если рассогласование теории и опыта вызвано только размерным эффектом, то из теории гомогенной нуклеации по данным о частоте нуклеации можно рассчитать величину $\sigma(R_*)$. Такой расчет дает для поверхностного натяжения зародыша, как в чистом азоте, так и в растворе азот–гелий величину на 3–5% более низкую, чем его макроскопическое значение. Величина рассогласования в значениях σ и $\sigma(R^*)$ близка к той, которая следует из теории капиллярности Ван-дер-Ваальса [7, 27].

Автор благодарен А.М. Каверину за помощь в проведении экспериментов. Работа поддерживалась проектом по Интеграционной программе научных исследований Уральского и Дальневосточного отделений Российской академии наук и проектом по программе Отделения ЭММПУ Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы: Пер. с англ. М.; Л.: Гостехиздат, 1950.
2. *Döring W.* // Z. Phys. Chem. 1937. B. 36. № 2. S. 376.
3. *Зельдович Я.Б.* // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. Вып. 11–12. С. 525.
4. *Байдаков В.Г., Скрипов В.П., Каверин А.М.* // Там же. 1973. Т. 65. Вып. 9. С. 1126.
5. *Байдаков В.Г., Каверин А.М., Рубштейн А.М., Скрипов В.П.* // Письма в ЖТФ. 1977. Т. 3. № 21. С. 1150.
6. *Skripov V.P., Baidakov V.G., Kaverin A.M.* // Physica A. 1979. V. 95. № 1. P. 169.
7. *Байдаков В.Г., Каверин А.М.* // Теплофизика высоких температур. 1981. Т. 19. № 2. С. 321.
8. *Nishidaki K., Saji. Y.* // Jap. J. Appl. Phys. V. 20. № 3. P. 849.
9. *Nishidaki K., Saji. Y.* // Cryogenics. 1983. V. 23. № 3. P. 473.
10. *Байдаков В.Г.* // Физика низких температур. 1984. Т. 10. № 7. С. 683.
11. *Байдаков В.Г.* // Теплофизика высоких температур. 1985. Т. 23. № 1. С. 133.
12. *Sinha D.N., Brodie L.C., Semura J.S.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. № 11. P. 4082.
13. *Baidakov V.G.* Explosive Boiling of Superheated Cryogenic Liquids. Weinheim: Wiley, 2007.
14. *Gerth W.A., Hemmingsen E.A.* // Z. Naturforsch. A. 1976. B. 31. № 10. S. 1711.
15. *Finkelstein Y., Tamir A.* // AICh J. 1985. V. 31. № 9. P. 1409.
16. *Bowers P.G., Hofstetter C., Letter C.R., Toomey R.T.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 18. P. 9632.
17. *Байдаков В.Г., Каверин А.М.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 6. С. 1150.
18. *Скрипов В.П.* Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972.
19. *Baidakov V.G., Kaverin A.M., Boltachev G.Sh.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 13. P. 5648.
20. *Харахорин Ф.Ф.* // ЖТФ. 1940. Т. 10. № 6. С. 1533.
21. *DeVeney W.E., Dalton B.J., Meeks J.C.* // J. Chem. Engin. Data. 1963. V. 8. № 1. P. 473.
22. *Дерягин Б.В., Прохоров А.В.* // Коллоидн. журн. 1982. Т. 44. № 3. С. 847.
23. *Куни Ф.М., Оценко В.М., Ганюк Л.М., Гречко Л.Г.* // Там же. 1993. Т. 55. № 1. С. 28.
24. *Baidakov V.G.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 8. P. 3955.
25. *Каган Ю.М.* // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 1. С. 92.
26. *Baidakov V.G.* // Sov. Techn. Rev.-Therm. Phys. Rev. 1994. V. 5. № 4. P. 1.
27. *Baidakov V.G., Kaverin A.M., Boltachev G.Sh.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 1. P. 167.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1942–1947

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 540.1:532.7

ОСОБЕННОСТИ ВОДОРОДНОГО СВЯЗЫВАНИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ ВБЛИЗИ КРИВОЙ НАСЫЩЕНИЯ

© 2009 г. О. В. Ведь, М. Л. Антипова, В. Е. Петренко, Г. А. Альпер

Российская академия наук, институт химии растворов, Иваново

E-mail: vep@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 08.10.2008 г.

Проведено комплексное исследование водородного связывания в сверхкритической воде в области, близкой к кривой насыщения: при постоянном давлении 30 и 50 МПа и при постоянной температуре 673 K. Методом молекулярной динамики с использованием модельного потенциала TIP4P-HB рассчитаны топологические характеристики водородной связи: среднее число водородных связей на молекулу воды, степень водородного связывания, распределения молекул по числу водородных связей (доли и градиенты долей молекул с n водородными связями); исследовано их изменение с температурой, плотностью и давлением.

В настоящее время сверхкритическая вода (при параметрах $T > 646.9$ K, $p > 22.06$ МПа, $\rho > 322$ кг/м^3) все более широко применяется как уникальный экологически безопасный растворитель, как реагент и катализатор в гидротермальном синтезе нанокристаллических оксидных материалов [1].

Для полного понимания свойств и возможностей использования сверхкритической (СК) воды как растворителя (реагента, катализатора) необходима информация о ее микроструктуре и об особенностях процессов, происходящих на молекулярном уровне. Известно, что вблизи критической точки физико-химические свойства СК-воды очень чувствительны к изменению параметров состояния. С ростом температуры и плотности происходит резкое уменьшение диэлектрической проницаемости, увеличивается растворимость неполярных веществ и снижается растворимость электролитов. При этом даже небольшое изменение температуры может привести к полному растворению или осаждению из раствора оксидов и солей [1–3]. Зависимость растворяющей способности СК-воды от параметров состояния во многом обусловлена особым характером и динамикой водородных связей.

Прямые экспериментальные исследования структуры воды при высоких температурах и давлениях представляют собой очень сложную задачу. Поэтому любая новая информация о структуре, полученная в компьютерном моделировании, не менее важна, чем спектроскопические данные. В данном случае компьютерные расчеты могут играть роль теории. Они могут прогнозировать термодинамические, структурные и динамические свойства флюида, которые могут быть непосредственно сопоставлены с соответствующими экспериментальными данными. Еще более важная возможность компьютерного моделирования – способность получать и анализировать детально комплексные пространственные и энергетические характеристики каждой индивидуальной молекулы системы, давая, таким образом, очень важную микроструктурную информацию, недоступную для любого физического эксперимента. Это позволит понять причину многих значимых корреляций между свойствами комплексных молекулярных систем на фундаментальном уровне межчастичных взаимодействий [4].

Результат компьютерного моделирования во многом зависит от корректного подбора модельного потенциала. Особо тонкой задачей, с которой справляются лишь немногие потенциальные функции, является воспроизведение критической точки воды, а также кривой насыщения. Вблизи критической точки в структуре воды происходят значительные изменения: разветвленная пространственная сетка водородных связей разрушается и превращается в отдельные цепочечные структуры – кластеры, состоящие из двух–четырех частиц [5–11]. Число молекул в таких кластерах возрастает с увеличением плотности. При высоких плотностях (T = 680–771 K, ρ = = 972–1284 кг/м^3) все молекулы вновь переходят в водородносвязанное состояние, но одновременно с общей бесконечной структурой продолжают существовать изолированные кластеры [1, 5].

Моделирование структуры СК-воды с использованием потенциалов парного взаимодействия зачастую дает неоднозначные результаты. Необходимо учитывать, что ни одна модель не является универсальной, и нельзя требовать, чтобы один и тот же потенциал одинаково хорошо работал как при нормальных, так и при сверхкритиче-

ских условиях. Тем не менее, в моделировании СК-воды, как правило, используются потенциалы, параметризованные для нормальных условий [12–18]. Полученные с такими моделями результаты очень часто расходятся с экспериментальными данными. Жесткие эмпирические потенциалы с завышенным дипольным моментом (SPC2, TIP4P) переоценивают структурированность СК-воды [11].

Использование гибких моделей очень эффективно при воспроизведении внутримолекулярных свойств: геометрии молекулы, дипольного момента, мод колебаний. Но при этом учет гибкости отрицательно сказывается на способности воспроизводить структурные и термодинамические свойства флюида [4, 19]. Что касается поляризуемых моделей, то многие авторы отмечают [4, 11, 19–23], что они лучше, чем жесткие, описывают структуру СК-воды, однако не могут при этом воспроизвести кривую сосуществования жидкость – пар и критические параметры [4, 11, 21, 22].

Существует ряд потенциалов, специально адаптированных для области высоких температур и давлений. Здесь, в первую очередь, следует отметить параметризованные для СК условий эмпирическую сферически симметричную модель [24] и параметризованный по неэмпирическим расчетам потенциал [25]. Однако комплексного исследования с этими потенциалами не проводилось, и работы [24, 25], по сути, направлены лишь на то, чтобы достаточно точно воспроизвести одну–две структурные или термодинамические характеристики СК-воды. Авторами не учитывалась ни зависимость параметров модельных потенциалов, ни зависимость водородного связывания от температуры и давления.

Вклад ковалентных взаимодействий в водородную связь составляет, как известно, более 10% [4]. Между тем, подавляющее большинство модельных потенциалов вкладом неэлектростатических взаимодействий кислород–водород в энергию образования водородной связи пренебрегает, учитывая лишь кулоновские взаимодействия O–H. Введение в потенциальную функцию слагаемого, учитывающего неэлектростатические взаимодействия O–H, дало нам возможность, оставаясь в рамках эмпирической жесткой модели, избежать искусственного завышения дипольного момента модельной молекулы, который составил 1.85D. Потенциал, названный нами TIP4P-HB [26, 27], изначально параметризован для воды при нормальных условиях. Позднее проведена репараметризация по функциям радиального распределения и внутренней энергии СК-воды в нескольких точках фазовой диаграммы [28], что позволило нам адаптировать TIP4P-HB для моделирования СК-воды в широком диапазоне параметров состояния. Таким образом, мы получили парный потенциал, корректно воспроизводящий структурные и термодинамические характеристики СК-воды, и смогли с его помощью проследить тенденции, наблюдающиеся в структуре и поведении сетки водородных связей при изменении температуры и давления [29].

Для исследования водородного связывания в СК-воде вблизи критической точки и кривой насыщения, а также для анализа влияния параметров состояния на структуру СК-воды и сетку водородных связей было проведено молекулярно-динамическое моделирование для ряда точек фазовой диаграммы: вдоль изобар 30 и 50 МПа в диапазоне температур 500–900K; вдоль изотермы 673 K при изменении плотности от 0.1 до 0.8 г/см^3 (таблица).

Молекулярно-динамическое моделирование проведено в *NVT*-ансамбле в кубической ячейке, содержащей 216 молекул воды, с использованием стандартных процедур: алгоритма Верле и суммирования по Эвальду [30]. Время выхода системы на равновесие составляло 500 пс, продолжительность моделирования после достижения состояния равновесия составляла до 1 нс с шагом 1 фс.

Точность расчета термодинамических свойств характеризует качество новой модели на макроскопическом уровне. Чтобы апробировать потенциал TIP4P-HB, рассчитана внутренняя энергия флюида ($U_{вн}$) в рассматриваемых точках фазовой диаграммы. Значения $U_{вн}$ хорошо согласуются с конфигурационной энтальпией, полученной в работах [4, 12] из уравнения состояния Саула и Вагнера [31] (таблица).

На рассчитываемые в компьютерном эксперименте топологические и динамические характеристики сетки водородных связей воды весьма существенное влияние оказывает выбор критерия существования водородных связей [32]. Авторы, исследующие поведение водородных связей в СК-воде, используют в своих работах самые разнообразные критерии, руководствуясь при этом своими собственными соображениями. Например, в работе [18] применяется геометрический критерий $R_{OH} < 0.24$ нм, $R_{OO} < 0.46$ нм; в работе [33] – энергетический критерий $E_{HB} < -13.2$ кДж/моль. К сожалению, сопоставление результатов, полученных разными авторами с различными критериями водородной связи, несет в себе очень мало информации. Поэтому мы сочли необходимым выполнить собственный расчет, чтобы иметь возможность проследить влияние температуры и давления на характеристики сетки водородных связей в СК-воде, не делая поправки на расхождения в критериях.

Нами использован комбинированный критерий водородной связи. Пороговое значение энергии водородной связи определялось из статистических распределений парной энергии взаимодействия и составило –9.4 кДж/моль [34], а

Зависимость от температуры (плотности) абсолютного значения внутренней энергии ($|U_{вн}|$, кДж/моль), среднего числа водородных связей на молекулу воды $\langle n_{НВ} \rangle$ и степени водородного связывания η при $p = 30$, 50 МПа и $T = 673$ K в сравнении с аналогичными зависимостями, полученными экспериментально (в случае $|U_{вн}|$ – с зависимостью для конфигурационной энтальпии ($|H_{conf}|$, кДж/моль), рассчитанной из уравнения состояния [4, 12, 31])

T, K	$\lvert U_{вн}\rvert$ расчет	$\lvert H_{conf}\rvert$ [4, 31]	$\langle n_{НВ}\rangle_{МД}$ расчет	$\eta_{МД}$ расчет	$\eta_{эксп}$ [36]	$\lvert U_{вн}\rvert$	$\lvert H_{conf}\rvert$ [12, 31]	$\langle n_{НВ}\rangle_{МД}$ расчет	$\eta_{МД}$ расчет	$\eta_{эксп}$ [36] 40 МПа	ρ, г/см^3	$\lvert U_{вн}\rvert$ расчет	$\lvert H_{conf}\rvert$ [12, 31]	$\langle n_{НВ}\rangle_{МД}$ расчет	$\eta_{МД}$ расчет	$\eta_{эксп}$ [36]
	$p = 30$ МПа					$p = 50$ МПа						$T = 637$ K				
500	24.1		1.60	0.47		30.5	31.0	1.55	0.45		0.04					0.09
523					0.55					0.56	0.1	4.2	2.0	0.29	0.09	
573	20.4	24.0	1.31	0.38	0.47	26.6	26.8	1.27	0.37	0.49	0.13					0.15
600	18.9		1.21	0.35		24.0	25.3	1.22	0.36		0.2	7.5	6.2	0.47	0.14	
623					0.39					0.42	0.3	10.3	10.2	0.61	0.18	
650	15.4		0.97	0.28		20.0	22.0	1.02	0.30		0.37					0.24
673	10.8	10.7	0.68	0.20	0.24	17.8	19.7	0.92	0.27	0.29	0.4	12.6	13.5	0.73	0.21	
700	6.4		0.40	0.12		15.5	15.7	0.79	0.23		0.48					0.28
723					0.12					0.17	0.5	14.8	16.0	0.84	0.25	
750	4.5		0.28	0.08		10.6	9.5	0.54	0.16		0.53					0.30
773	3.8	2.0	0.23	0.07	0.08	8.8	6.5	0.44	0.13	0.12	0.6	16.8	17.5	0.97	0.28	
823					0.06	4.8	3.8	0.35	0.10	0.10	0.7	17.6	19.0	1.07	0.31	
873					0.05					0.07	0.8	19.0	19.0	1.18	0.35	
900	2.3		0.14	0.04		4.1	0.1	0.23	0.07							

расстояния между дотируемым протоном и кислородом-акцептором, а также между атомами кислорода двух молекул (0.26 нм и 0.33 нм соответственно) совпадают с положениями минимумов на экспериментальных функциях радиального распределения OH и OO [35].

Одной из наиболее часто цитируемых публикаций по экспериментальному исследованию водородных связей в СК-воде является работа [36]. Авторы анализируют линейное отношение между химическим сдвигом ЯМР и степенью водородного связывания (η), которая представляет собой отношение среднего числа водородных связей при рассматриваемых параметрах состояния $\langle n_{HB} \rangle$ к среднему числу водородных связей при нормальных условиях $\langle n_{HB} \rangle^{298\ K,\ 0.1\ МПа}$ [36].

В таблице приведены и сопоставлены с экспериментальными данными рассчитанные нами значения $\langle n_{HB} \rangle_{МД}$, а также ($\eta_{МД}$ ($\langle n_{HB} \rangle_{МД}^{298\ K,\ 0.1\ МПа}$ = = 3.42 [27]). Оценки, полученные при $p = 50$ МПа, можно сопоставить только с экспериментальными данными для $p = 40$ МПа. Как можно видеть, результаты, полученные при расчете с использованием комбинированного критерия, а также модельного потенциала, адаптированного для сверхкритических условий, хорошо согласуются с экспериментом. Тенденция изменения η с температурой и плотностью отражена корректно. Причем, если при параметрах состояния, близких к кривой насыщения, наблюдаются чуть заниженные, по сравнению с экспериментальными, значения η, то при температурах выше критической получено не только качественное, но и количественное совпадение. Наблюдается уменьшение $\langle n_{HB} \rangle$ с ростом температуры при постоянном давлении. При $T < 650$ K значения $\langle n_{HB} \rangle$ для $p = 30$ и $p = 50$ МПа близки друг к другу; при дальнейшем повышении температуры характер зависимостей начинает различаться: при 30 МПа величина $\langle n_{HB} \rangle$ уменьшается более стремительно и приближается к нулю быстрее, чем при 50 МПа. При $T = 673$ K значение $\langle n_{HB} \rangle$ монотонно возрастает с увеличением плотности системы; на кривой отсутствуют особые точки или участки, которые свидетельствовали бы о каких-то неожиданных изменениях в характере упаковки молекул.

Величины η и $\langle n_{HB} \rangle$ являются базовыми характеристиками, необходимыми как для установления факта существования водородного связывания в СК-воде, так и для получения представления об общей картине межмолекулярных взаимодействий и об изменении этой картины в зависимости от параметров состояния. Однако, как и любая усредненная величина, они малоинформативны в отношении микроструктуры флюида и механизма процессов, протекающих на молекулярном уровне. Такие процессы могут быть охарактеризованы величинами, несущими в себе

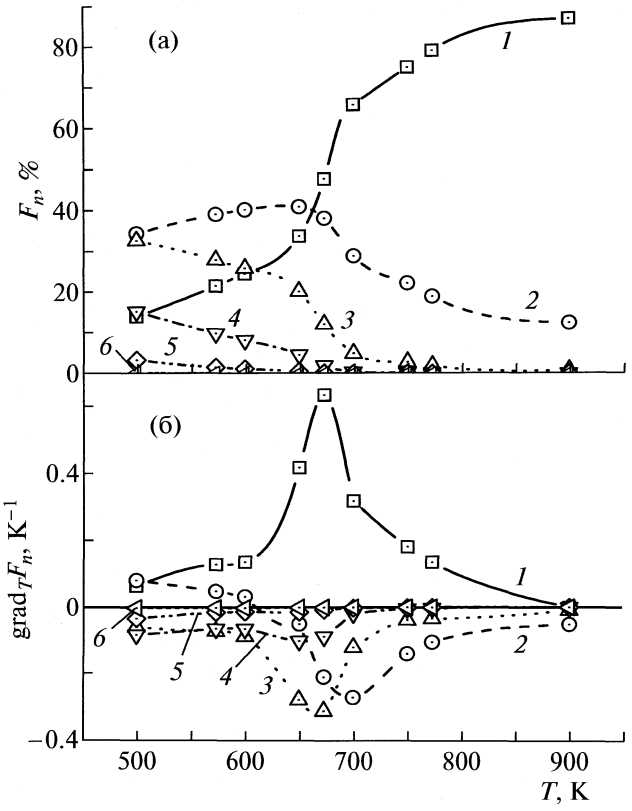


Рис. 1. Доли F_n молекул, образующих n водородных связей (а) и их градиенты $\mathrm{grad}_T F_n$ (б) в зависимости от температуры при 30 МПа; $n = 0$ (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*), 3 (*4*), 4 (*5*), 5 (*6*).

более детальную информацию. В первую очередь, это доли n-связанных ($n = 0$–4) молекул воды F_n. На рис. 1а, 2а, 3а представлены зависимости F_n от температуры при 30, 50 МПа и от плотности при $T = 673$ K. Они показывают, что вблизи кривой насыщения при низких плотностях процент связанных частиц невелик. При повышении плотности число связанных частиц начинает преобладать над числом несвязанных. Появляются даже частицы с четырьмя водородными связями, однако преобладают односвязанные. Таким образом, возникшая сетка водородных связей носит принципиально иной характер, чем при нормальных условиях.

Закономерности изменения долей n-связанных молекул воды с температурой и плотностью наиболее ярко отражаются в градиентах $\mathrm{grad}_{T(\rho)} F_n$, характеризующих скорость изменения F_n с ростом $T(\rho)$: скорость увеличения числа n-связанных частиц при $\mathrm{grad}_{T(\rho)} F_n > 0$ и скорость уменьшения числа n-связанных частиц при $\mathrm{grad}_{T(\rho)} F_n < 0$ (рис. 1б, 2б, 3б). Можно видеть, что в СК-воде присутствуют молекулы с различным числом водородных связей. При постоянном давлении (рис. 1, 2) доля мономеров в системе постоянно

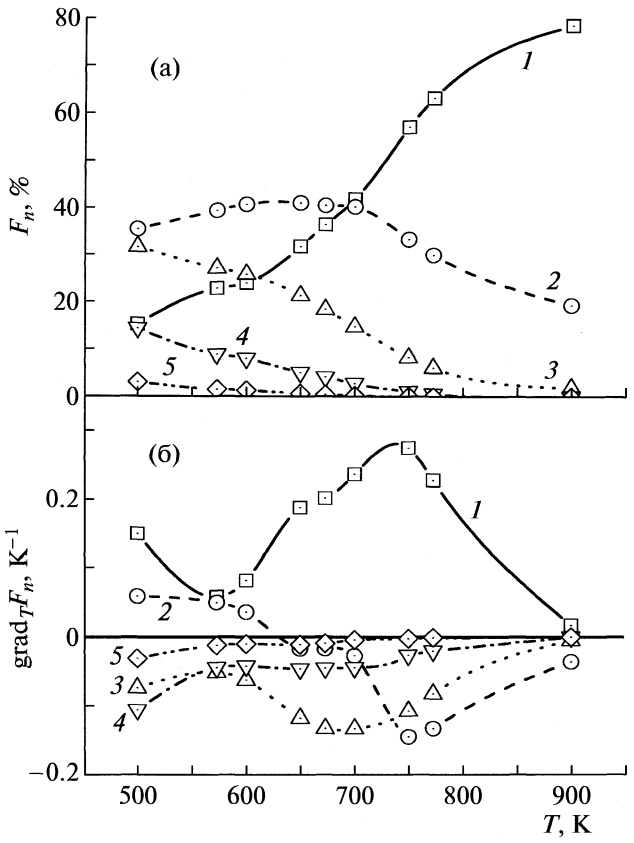


Рис. 2. Доли F_n молекул, образующих n водородных связей (а) и их градиенты $\mathrm{grad}_T F_n$ (б) в зависимости от температуры при 50 МПа; $n = 0$ (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*), 3 (*4*), 4 (*5*).

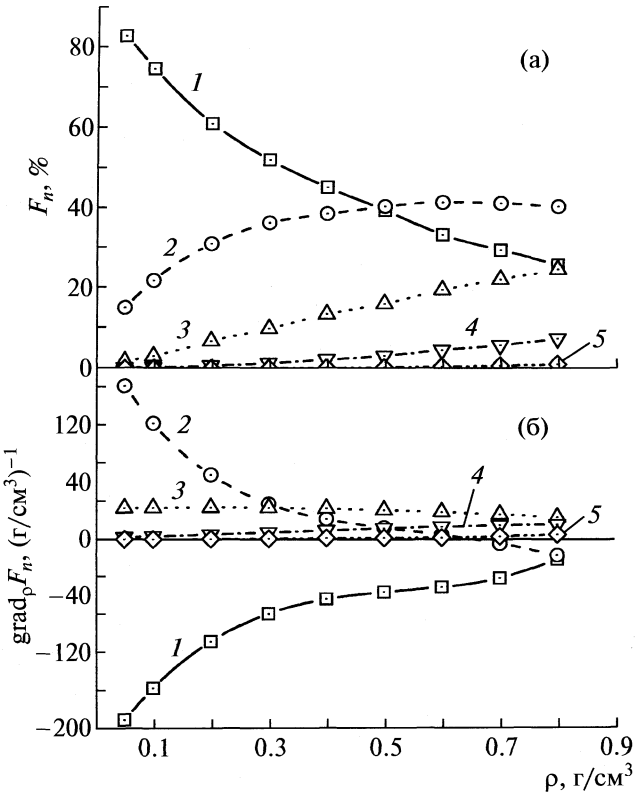


Рис. 3. Доли F_n молекул, образующих n водородных связей (а) и их градиенты $\mathrm{grad}_\rho F_n$ (б) в зависимости от плотности при 673 K; $n = 0$ (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*), 3 (*4*), 4 (*5*).

растет с увеличением температуры, но градиент ее роста непостоянен.

При $T \le 600$ K наблюдается рост числа димеров за счет разрыва второй, третьей, четвертой (а при 30 МПа – и пятой) связей, образуемых молекулами. На интервалах 650–700 K скорость их разрыва наиболее велика: наблюдаются минимумы на зависимостях градиентов долей двух-, трех-, четырех- и пятисвязанных молекул. Однако при 30 МПа в этой области $\mathrm{grad}_T F_1$ резко уменьшается, а при 50 МПа сохраняет почти постоянное значение, начиная уменьшаться при $T > 700$ K.

Аналогичное явление наблюдаем на зависимостях градиентов долей несвязанных молекул: максимум при 30 МПа и замедление скорости возрастания при 50 МПа. Это свидетельствует о том, что процесс разрыва водородных связей протекает неодинаково. При 30 МПа (в условиях, более близких к кривой насыщения) все водородные связи n-связанных ($n > 1$) частиц разрываются одновременно, и частицы переходят в несвязанное состояние, минуя односвязанное. Это подтверждает и тот факт, что именно в этой области скорость роста числа мономеров максимальна. С другой стороны, при 50 МПа из-за более плотной упаковки частиц разрыв водородных связей протекает последовательно: молекулы вначале переходят в односвязанное состояние, и лишь позднее, при более высоких температурах рвутся последние связи (пик на зависимости градиента F_0 при 50 МПа совпадает с минимумом на зависимости градиента F_1, а не F_2, как в случае 30 МПа).

На рис. 3 представлены зависимости F_n от плотности системы при 673 K. На зависимости F_1 в рассматриваемом интервале плотностей наблюдается экстремум при $\rho = 0.6$–0.7 г/см^3, свидетельствующий о том, что в этой области фазовой диаграммы процесс перехода частиц из одно- в двухсвязанное состояние начинает преобладать над процессом образования одной водородной связи ранее не связанными молекулами. Зависимость доли двухсвязанных молекул практически линейна на всем рассматриваемом интервале, что свидетельствует о монотонном возрастании количества молекул с двумя водородными связями ($\mathrm{grad}_T F_2$ почти постоянен). В то же время число трех- и четырехсвязанных частиц с ростом плотности увеличивается все более стремительно. Что касается доли несвязанных молекул, то скорость ее убывания становится меньше при увеличении плотности, и это свидетельствует о том, что отнюдь не все молекулы системы при сжатии стре-

мятся перейти в связанное состояние, и что не все изменения, происходящие со структурой воды в СК-условиях, связаны с расширением и стабилизацией сетки водородных связей.

В работе [28] мы анализировали скорости изменения с ростом температуры числа *n*-связанных частиц при 50 и 100 МПа. Обнаружено, что их поведение схоже. Это позволило нам сделать вывод, что в области, более удаленной от кривой насыщения, процессы, протекающие с ростом температуры, качественно схожи, а изменение давления оказывает влияние только на количественные характеристики этих процессов, а не на их природу.

Полученные зависимости являются наглядной иллюстрацией того, что изменения, происходящие в структуре СК-воды, связаны с особым характером микродинамики водородных связей. Вопросы, связанные с влиянием температуры и плотности на устойчивость водородных связей, на продолжительность их существования и на механизм перестройки будут рассмотрены в следующей работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00646) и Фонда содействия отечественной науке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Галкин А.А., Лунин В.В.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 24.
2. *Brand J.I.* // Supercritical Fluids: Fundamentals for Application. Ed by E. Kiran, Levelt Sengers J.M.H. Dordrecht: Kluwer Academic, 1994. P. 707.
3. *McHugh M.A., Krukonis V.J.* Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice (2nd Ed.). Amsterdam: Butterworth-Heinemann, 1994. 282 p.
4. *Kalinichev A.G.* // Reviews in Mineralogy and Geochem. 2001. V. 42. P. 83.
5. *Kalinichev A.G., Churakov S.V.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 223. № 5/6. P. 411.
6. *Postorino P., Tromp R.H., Ricci M.A. et al.* // Nature. 1993. V. 366. P. 668.
7. *Postorino P., Ricci M.A., Soper A.K.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 5. P. 4123.
8. *Soper A.K., Bruni F., Ricci M.A.* // Ibid. 1997. V. 106. № 1. P. 247.
9. *Bellissent-Funel M.-C., Tassaing T., Zhao H. et al.* // Ibid. 1997. V. 107. № 8. P. 2942.
10. *Tassaing T., Bellissent-Funel M.-C., Guillot B., Guissani Y.* // Europhys. Lett. 1998. V. 42. № 3. P. 265.
11. *Guillot B.* // J. Mol. Liq. 2002. V. 101. № 1–3. P. 219.
12. *Kalinichev A.G., Bass J.D.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 50. P. 9720.
13. *Kalinichev A.G., Churakov S.V.* // Fluid Phase Equil. 2001. V. 183. P. 271.
14. *Jedlovszky P., Richardi J.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. №. 16. P. 8019.
15. *Yoshii N., Yoshie H., Miura S., Okazaki S.* // Ibid. 1998. V. 109. № 12. P. 4873.
16. *Kalinichev A.G., Heinzinger K.* // Geochim. et Cosmoch. Acta. 1995. V. 59. № 4b. P. 641.
17. *Mizan T.I., Savage Ph.E., Ziff R.M.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 49. P. 13067.
18. *Marti J.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 61. № 11. P. 449.
19. *Chialvo A. A., Yezdimer E., Driesner T. et al.* // Chem. Phys. 2000. V. 258. № 1. P. 109.
20. *Dang L.X.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 3. P. 620.
21. *Kiyohara K., Gubbins K.E., Panagiotopoulos A.Z.* // Mol. Phys. 1998. V. 94. № 7. P. 803.
22. *Chen B., Xing J., Siepman J.I.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 10. P. 2391.
23. *Jedlovszky P., Vallauri R., Richardi J.* // J. Phys. Cond. Matter. 2000. V. 12. P. A115.
24. *Belonoshko A., Saxena S.K.* // Geochim. et Cosmoch. Acta. 1991. V. 55. P. 381.
25. *Tu T., Laaksonen A.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 24. P. 11264.
26. *Petrenko V.E., Antipova M.L., Borovkov A.V.* // J. Mol. Liq. 2005. V. 120. P. 19.
27. *Петренко В.Е., Боровков А.В., Антипова М.Л., Ведь О.В.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 11. С. 1989.
28. *Петренко В.Е., Антипова М.Л., Ведь О.В.* // Там же. 2007. Т. 81. № 12. С. 2237.
29. *Ведь О.В., Петренко В.Е., Антипова М.Л., Альпер Г.А.* // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2007. Т. 2. № 2. С. 55.
30. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. L.: Clarendon Press, 1987. 387 p.
31. *Saul A., Wagner W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. V. 18. № 4. P. 1537.
32. *Кесслер Ю.М., Петренко В.Е.* // Вода: структура, состояние, сольватация / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2003. С. 6.
33. *Mizan T.I., Savage Ph.E., Ziff R.M.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 1. P. 403.
34. *Antipova M.L., Petrenko V.E., Ved' O.V.* // The Abstracts of 4th International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems". Kyiv, 2008. P. 174.
35. *Soper A.K.* // Chem. Phys. 2000. V. 258. P. 121.
36. *Hoffman M.M., Conradi M.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 3811.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1948–1952

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183+543.422

ВЛИЯНИЕ БОКОВЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ α-АМИНОКИСЛОТ НА ИХ СОРБЦИЮ КАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ

© 2009 г. Е. В. Крисилова, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев, А. В. Крисилов, Г. Ю. Орос

Воронежский государственный университет

E-mail:elena.vsu@mail.ru

Поступила в редакцию 04.09.2008 г.

Методом переменных концентраций получены изотермы сорбции орнитина, лизина, аргинина и гистидина мембраной МК-40. Изучено влияние геометрических параметров боковых групп основных аминокислот и величины pH на степень их поглощения мембраной. Методом ИК-спектроскопии подтвержден факт образования двухзарядных катионов аминокислоты в фазе мембраны при использовании мембран в H^+-форме. Установлена линейная зависимость коэффициента распределения от размера боковых групп аминокислот. По виду зависимости межфазного поверхностного натяжения на границе мембрана–раствор от степени заполнения мембраны сделаны выводы об образовании ассоциатов сорбата в фазе мембраны.

Изучение взаимодействий в системе ионообменная мембрана – раствор электролита представляет существенный интерес, особенно, когда противоионом является биполярный ион аминокислоты, имеющий достаточно сложное строение. Исследование закономерностей сорбции аминокислот – важное звено в рассмотрении процессов переноса в мембранах. Оно необходимо при разработке методов выделения и деминерализации данных веществ мембранными методами и дает возможность уточнить теоретические представления о природе и механизме процессов транспорта аминокислот. Знание сорбционных характеристик мембран необходимо для математического описания процессов массопереноса [1, 2]. Сорбция аминокислот гранулированными ионообменниками изучена достаточно подробно [3, 4]. В то же время данные о сорбции аминокислот ионообменными мембранами ограничены [5, 6].

Цель настоящего исследования – установление влияния размера и строения боковой группы на сорбцию основных аминокислот катионообменной мембраной. Получены изотермы равновесной сорбции группы основных аминокислот катионообменной мембраной МК-40, измерены коэффициенты распределения, изучено влияние кислотности исходного раствора на сорбцию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – мембрана МК-40, изготовленная на основе сульфокатионообменника КУ-2 (производство ОАО "Щекиноазот"), и аминокислоты орнитин (2,5-диаминопентановая кислота), лизин (2.6-диаминогексановая кислота), аргинин (2-амино–5-гуанидинпентановая кислота) и гистидин (2-амино-3-имидазолилпропановая кислота). Некоторые свойства исследуемых аминокислот [7] приведены в табл. 1.

Мембраны готовили в соответствии с ГОСТом 17553-72 [8]. Изотермы получали методом переменных концентраций в статических условиях: точную навеску мембраны в H^+-форме (~ 0.5 г.) приводили в равновесие с 250.0 $см^3$ раствора аминокислоты. Диапазон исходных концентраций составил 0.01–0.20 моль/$дм^3$. Исходное значение pH соответствовало изоэлектрическим точкам аминокислот. Содержание аминокислот определяли фотометрически в виде медных комплексов при длине волны 670 нм [9]. Количество поглощенной аминокислоты рассчитывали по изменению концентрации в растворе, при этом учитывали влажность мембран, определенную по ГОСТу 17554-72. Погрешность при определении емкости не превышала 0.02 ммоль/г.

Получены зависимости сорбции основных аминокислот катионообменной мембраной МК-40 от pH исходного раствора. Сорбция осуществлялась из растворов с постоянной концентрацией аминокислоты (c = 0.1 моль/$дм^3$), соответствующей выходу изотермы сорбции в данной системе

Таблица 1. Свойства исследуемых аминокислот [7]

Аминокислота	M, г/моль	pI	pK_1 (COOH)	pK_2 (α-NH_2)	pK_3 (R)
Орнитин	132.19	9.74	1.94	8.65	10.76
Лизин	146.19	9.74	2.18	8.95	10.53
Аргинин	174.21	10.76	2.18	9.09	13.20
Гистидин	155.16	7.59	1.70	9.00	6.00

на плато, и с разными значениями pH. Исходная мембрана находилась в H^+-форме.

Коэффициенты распределения аминокислот между ионообменной мембраной и раствором при различных концентрациях внешнего раствора рассчитывали по формуле:

$$K_D = \bar{c}_i/c_i, \quad (1)$$

где $\bar{c}_i$ – концентрация аминокислоты в фазе мембраны (моль/дм^3), при ее расчете учитывали плотность мембран, определенную по [8, С. 65]; c_i – концентрация аминокислоты в равновесном растворе (моль/дм^3).

ИК-спектры записывали на приборе Specord IR-75 в интервале волновых чисел 4000–400 см$^{-1}$. Образцы измельчали до получения однородного порошка и прессовали в таблетки с монокристаллическим бромидом калия. Интерпретацию спектров проводили с использованием данных литературы [10, 11].

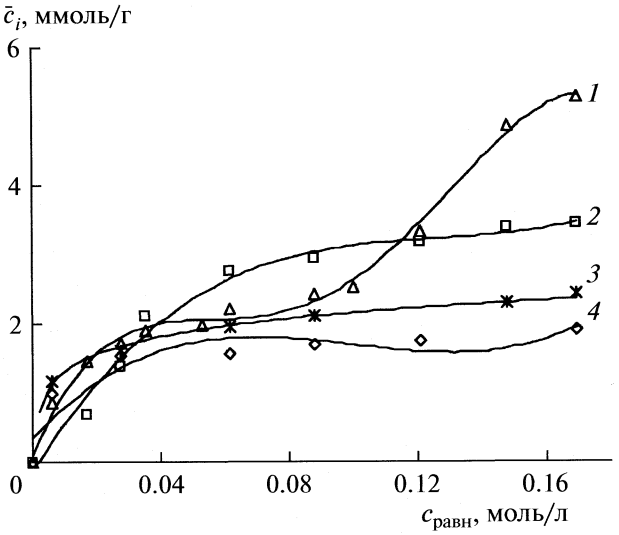


Рис. 1. Изотермы сорбции основных аминокислот катионообменной мембраной МК-40: *1* – гистидин, *2* – аргинин, *3* – орнитин, *4* – лизин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы сорбции основных аминокислот – орнитина, лизина, аргинина и гистидина представлены на рис. 1. Количество сорбированной аминокислоты увеличивается уже при малых концентрациях равновесного раствора, при дальнейшем росте равновесной концентрации изотермы достигают насыщения (тип изотермы Ленгмюра). Максимальная емкость, рассчитанная на грамм абсолютно сухой мембраны, составила по аргинину, лизину и орнитину – 3.40, 1.89 и 2.39 ммоль/г соответственно. При сорбции гистидина после выхода изотермы на плато (значения емкости 2.0–2.4 ммоль/г), при концентрациях равновесного раствора, превышающих 0.10 моль/дм^3, кривая идет вверх, и количество сорбированной аминокислоты превышает обменную емкость по H^+-ионам (2.5 ммоль/г).

Следует отметить, что при сорбции сложных органических ионов, которые представляют собой исследуемые аминокислоты, кроме ионного обмена и протолиза, существенными являются и такие факторы, как размер проникающих частиц, взаимодействия между растворенным веществом, полимерной матрицей мембраны и растворителем, а также образование ассоциатов сорбат–сорбат.

Для оценки влияния стерического фактора при сорбции аминокислот и уточнения механизма взаимодействия компонентов рассмотренной системы нами были рассчитаны величины ван-дер-ваальсовых объемов, а также длины боковых групп изучаемых биполярных ионов. Объемы рассчитывали с помощью инкрементов объемов, приведенных в [12], длины боковых радикалов – по рентгеноструктурным данным [13]. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Как следует из табл. 2, по величине объема и длины боковых групп исследуемые аминокислоты можно расположить в ряд: Lys > Arg > His > Orn. Самыми крупными являются биполярные ионы лизина, имеющие линейное строение, они сорбируются меньше остальных, полная обменная емкость мембраны, измеренная по минеральным ионам, не реализуется. Кроме того, возможно существование лизина во внутреннем кислом растворе мембраны в виде двухзарядного катиона. При этом протонированы обе аминогруппы [1], и каждая из них может связываться с фиксированной группой, что приводит к кажущемуся уменьшению емкости.

Гомолог лизина – орнитин, боковая цепь которого короче на одну метиленовую группу, среди исследуемых аминокислот имеет наименьшие геометрические размеры. Он поглощается сильнее, практически полностью реализуя обменную емкость мембраны (2.39 ммоль/г). Однако усложнение бокового радикала показывает, что не только стерический фактор играет роль. Аргинин и гистидин, имеющие более сложное строение, демонстрируют сверхэквивалентную сорбцию. Мо-

Таблица 2. Геометрические параметры биполярных ионов исследуемых аминокислот (*l* – длина радикала, *V* – объем)

Аминокислота	*l*, нм	*V*, нм^3
Орнитин	0.519	0.0628
Лизин	0.651	0.0787
Аргинин	0.636	0.0769
Гистидин	0.575	0.0713

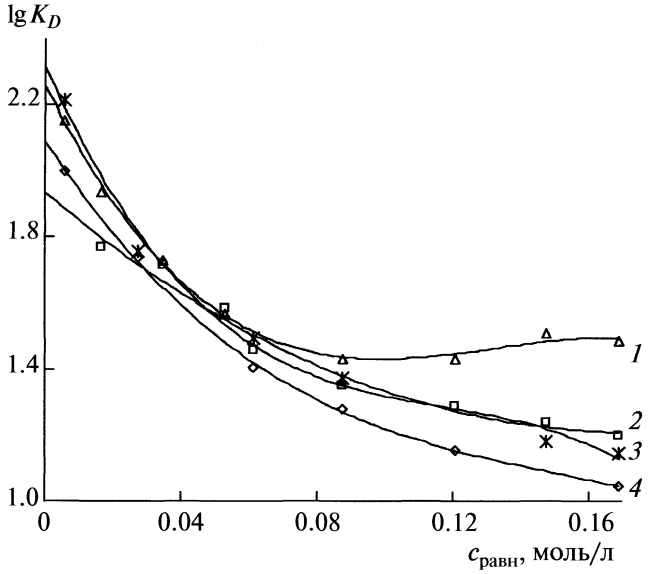


Рис. 2. Зависимости логарифма коэффициента распределения в системе аминокислота – катионообменная мембрана МК-40 от концентрации равновесного раствора; *1*–*4* – см. рис. 1.

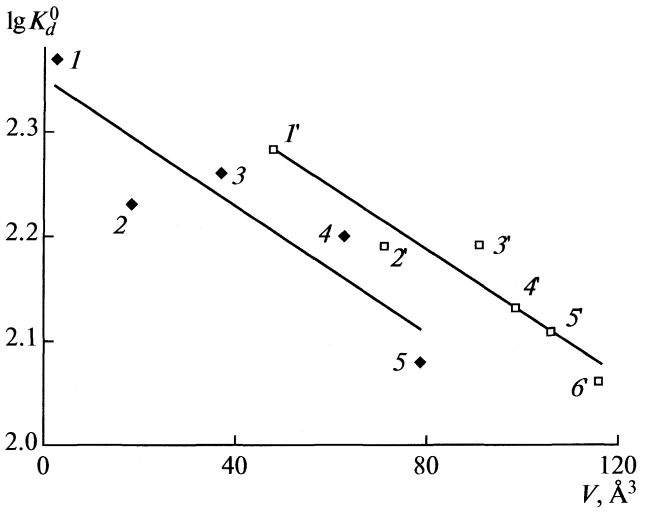


Рис. 3. Зависимости lg K_d^0 аминокислот от объема бокового радикала; *1* – глицин, *2* – аланин, *3* – валин, *4* – орнитин, *5* – лизин; *1'*– гистидин, *2'* – пролин, *3'* – фенилаланин, *4'* – триптофан, *5'* – ДОФА, *6'* – тирозин (*2'* и *5'* – расчет).

лекулы аргинина способны образовывать цепочки с помощью водородных связей между атомами азота гуанидиновой группы и карбоксилатными атомами кислорода [13], т.е. имеет место взаимодействие сорбат-сорбат, которое и служит возможной причиной превышения обменной емкости. В пользу этого предположения свидетельствует и тот факт, что изотерма сорбции аргинина выходит на плато при бóльших значениях концентрации контактирующего раствора, чем изотерма для системы мембрана – лизин и мембрана – орнитин. В то же время аминогруппы аргинина протонируются в последнюю очередь, заряд несет гуанидиногруппа [13], поэтому взаимодействие с двумя фиксированными группами маловероятно.

Гистидин среди исследуемых аминокислот проявляет самые слабые основные свойства, его изоэлектрическая точка находится почти в нейтральной области (pI = 7.59), однако он сильнее всего сорбируется катионообменной мембраной (5.20 ммоль/г). Сверхэквивалентная сорбция гистидина объясняется взаимодействием сорбата с полимерной матрицей. Определяющую роль в гидрофобных взаимодействиях играет пространственное строение бокового радикала аминокислоты. В отличие от лизина и орнитина (имеющих линейную боковую цепь с аминогруппой на конце) и аргинина (боковая цепь которого заканчивается гуанидиновым фрагментом) гистидин содержит в боковом радикале имидазольное ароматическое кольцо. Наличие ароматической системы является причиной сродства данной аминокислоты к матрице сорбента, включающей звенья стирола и дивинилбензола. Возможно также образование межмолекулярных водородных связей между атомами азота имидазольного кольца и кислородными атомами карбоксильных групп [13], т.е. взаимодействие сорбат–сорбат.

Для практических целей важной количественной характеристикой является коэффициент распределения. На рис. 2 представлены коэффициенты распределения в системе аминокислота – катионообменная мембрана МК-40.

Видно, что коэффициенты распределения уменьшаются с ростом равновесной концентрации по причине насыщения активных центров мембраны. Для гистидина в области больших концентраций коэффициент распределения несколько возрастает за счет гидрофобных взаимодействий сорбат–сорбат и сорбат–матрица.

Экстраполируя значения lg K_d на нулевую концентрацию, получаем ряд значений lg K_d^0, выражающий сродство мембраны к аминокислоте: Orn > His > Lys > Arg. Ряд выражает крутизну начального участка изотермы. Среди исследуемых аминокислот орнитин и лизин являются гомологами, они имеют одинаковое значение изоэлектрической точки, а по строению отличаются на одну метиленовую группу. Следовательно, различие в величине lg K_d^0 можно приписать группе $-CH_2-$.

Используя экспериментальные и литературные данные [6, 14], мы получили зависимость lg K_d^0 ряда аминокислот от объема бокового радикала. Из рис. 3 видно, что алифатические и имеющие в боковой группе ароматическое кольцо ами-

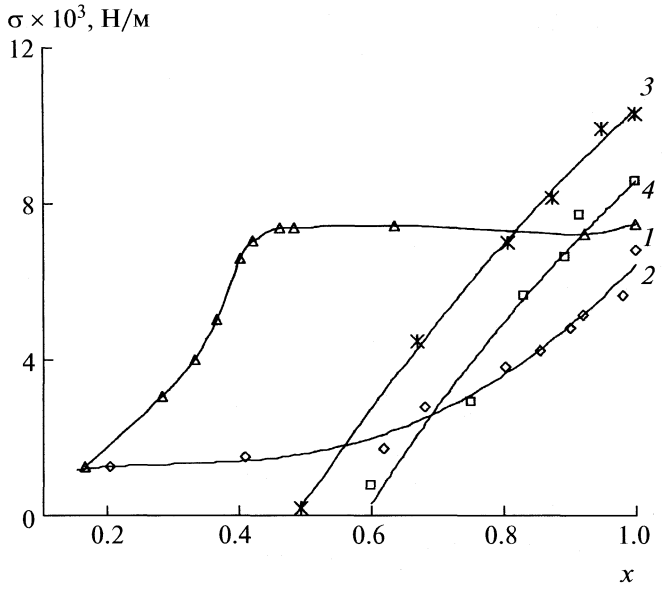


Рис. 4. Зависимости межфазного поверхностного натяжения от степени заполнения фазы мембраны ионами аминокислоты, *1–4* – см. рис. 1.

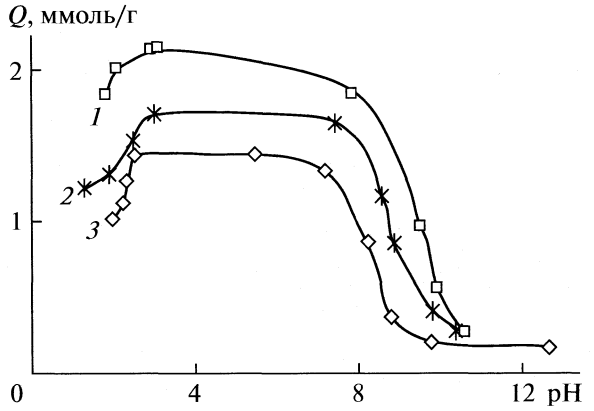


Рис. 5. Зависимости сорбции основных аминокислот катионообменной мембраной МК-40 от pH равновесного раствора; *1* – аргинин, *2* – орнитин, *3* – лизин.

нокислоты образуют отдельные ряды. В каждом ряду сорбируемость аминокислоты убывает с увеличением объема бокового радикала, однако при близких объемах большее сродство мембрана проявляет к аминокислотам, содержащим ароматический или гетероциклический фрагмент (взаимодействия сорбат–матрица).

Сорбцию аминокислот можно представить как перенос молекул из одной фазы в другую [15]. При этом работа переноса может быть представлена в виде суммы двух слагаемых: первое – характеризует работу образования полости для размещения частицы (гидрофобное взаимодействие), второе – определяет энергию взаимодействия с фазой (ионный обмен). Работа образования полости зависит от межфазного поверхностного натяжения и величины поверхности частицы и связана в первую очередь с природой бокового радикала аминокислоты:

$$A = -sN_A\sigma_{xi}, \qquad (2)$$

где s – площадь молекулы (рассчитана по [13]), N_A – число Авогадро, σ_{xi} – межфазное поверхностное натяжение при степени заполнения ионообменника x_i

$$\sigma = \frac{RT}{sN_A}(\ln K_{x=0} - \ln K_{xi}). \qquad (3)$$

На рис. 4 представлены зависимости межфазного поверхностного натяжения от степени заполнения фазы мембраны ионами аминокислоты Орнитин и лизин как гомологи демонстрируют одинаковый ход зависимости межфазного поверхностного натяжения от степени заполнения фазы мембраны ионами аминокислоты. При малых степенях заполнения фазы мембраны значения поверхностного натяжения очень малы вследствие малого содержания аминокислоты в мембране. При $x > 0.6$ они равномерно возрастают благодаря увеличению количества аминокислоты в мембране.

Кривые для гистидина и аргинина имеют другой вид: в отличие от алифатических аминокислот они образуют плато. Для гистидина наблюдается резкий рост поверхностного натяжения уже при малом заполнении мембраны. Это может свидетельствовать о гидрофобном взаимодействии сорбата с матрицей ионообменника. При $x > 0.5$ значение σ_{xi} остается практически постоянным, хотя концентрация аминокислоты в фазе мембраны продолжает увеличиваться. Это позволяет предположить образование компактных ассоциатов, имеющих минимальную площадь соприкосновения с водой за счет гидрофобного связывания [16]. Для аргинина, напротив, рост поверхностного натяжения наблюдается лишь при $x > 0.6$, что обусловлено, по-видимому, образованием цепочек сорбированной аминокислоты.

Изложенные выше данные позволили сделать выводы о существенном вкладе гидрофобных взаимодействий при сорбции аминокислот. Для изучения ионообменной составляющей сорбции было проведено исследование зависимости емкости мембраны по аминокислотам от кислотности исходного раствора. Аминокислоты принадлежат к классу амфолитов, и в зависимости от pH присутствуют в растворах в различных ионных формах. Вследствие этого кислотность среды оказывает существенное влияние на сорбцию исследуемых веществ.

Зависимости сорбции основных аминокислот катионообменной мембраной МК-40 от pH равновесного раствора представлены на рис. 5. Они

имеют вид кривых с плато в области pH от 4 до 8, что, согласно диаграммам распределения ионных форм, соответствует существованию в растворе однозарядных катионов аргинина, орнитина и лизина. Количество сорбированного орнитина и аргинина больше, чем лизина, как и при сравнении изотерм.

В кислой области количество поглощенной мембраной аминокислоты уменьшается, так как один двухзарядный катион взаимодействует с двумя функциональными группами мембраны. Однако и в области pH от 4 до 8, где в растворе присутствуют однозарядные катионы, в фазе мембраны происходит перераспределение ионных форм и полная емкость (2.5 ммоль/г по H^+-ионам) не достигается. Вытесненный в результате ионного обмена с сульфогруппы протон способен присоединяться к карбоксильной группе аминокислоты, образуя двухзарядный катион.

Существование лизина в фазе мембраны в виде двухзарядного катиона подтверждено данными ИК-спектроскопии. Были получены ИК-спектры сульфокатионита КУ-2-8, насыщенного до состояния равновесия при pH 1.30 и 5.30. Пик в области 1718–1720 $см^{-1}$ характерен для недиссоциированной COOH-группы, а пики в областях 1570–1600 и 1390 $см^{-1}$ соответствуют асимметричным и симметричным колебаниям диссоциированной карбоксильной группы COO^-. Если лизин сорбируется в виде двухзаряного катиона, наблюдаются усиление интенсивности пика 1720 $см^{-1}$ и ослабление интенсивности пиков 1600 и 1390 $см^{-1}$. Когда катионит находится в форме однозарядного катиона, пик при 1720 $см^{-1}$, характерный для COOH-группы, не должен наблюдаться. Однако в ИК-спектрах катионита, насыщенного лизином при pH 5.30, четко проявляется пик 1718–1720 $см^{-1}$, что свидетельствует о присутствии двухзарядного катиона наряду с однозарядным, причем отношение количества одно- и двухзарядных катионов лизина в фазе ионита составляет 2:3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тимашев С.Ф.* Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 240 с.
2. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 565 с.
3. *Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э.* Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 335 с.
4. *Либинсон Г.С.* Сорбция органических соединений ионитами. М.: Медицина, 1979. 182 с.
5. *Kikuchi K.* // J. Chem. Eng. Jap. 1994. V. 21, № 3. P. 391.
6. *Овчаренко Е.О., Васильева В.И., Шапошник В.А. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. Вып.1. с. 84.
7. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1, 2, 3.
8. *Березина Н.П., Кононенко Н.А., Дворкина Г.А. и др.* Физико-химические свойства ионообменных материалов. Практикум. Краснодар: Изд-во Кубанского гос. ун-та, 1999. 82 с.
9. *Рошаль Е.Р.* // Химико-фарм. журн. 1988. № 6. С. 30
10. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
11. *Казицина Л.А., Куплецкая Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1979. 240 с.
12. *Кузьмин В.С., Кацер С.Б.* // Изв. АН. Сер. хим. 1992. № 4. С. 922.
13. *Гурская Г.В.* Структуры аминокислот. М.: Наука, 1966. 157 с.
14. *Набокин А.В., Рожкова А.Г., Буховец А.Е и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т. 4. Вып.1. С. 824.
15. *Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В. и др.* Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. М.: Стелайт, 2002. 300 с.
16. *Немцова Н.Н., Борисова В.А., Пирогов В.С., Самсонов Г.В.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 42. № 12. С. 3024.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1953–1959

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:669.14

ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ АДСОРБЦИЯ АТОМОВ ХРОМА НА МЕЖФАЗОВОЙ ГРАНИЦЕ СПЛАВ–ОКСИДНАЯ ПЛЕНКА В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ НА ВОЗДУХЕ И АНОДНОЙ ПАССИВАЦИИ СПЛАВОВ Fe–Cr И Ni–Cr

© 2009 г. Ю. Я. Андреев, И. А. Сафонов

Московский государственный институт стали и сплавов, Москва

E-mail: yuandr@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.09.2008 г.

Дан анализ равновесия атомов Cr между поверхностным слоем и объемом бинарного сплава, и на основе адсорбционного уравнения Гиббса выведено уравнение зависимости адсорбционной активности атомов в поверхностном слое от их активности в объеме. С использованием приближенного термодинамического метода рассчитана адсорбция атомов Fe (Ni) и Cr в поверхностном слое Fe–Cr и Ni–Cr сплавов. С помощью расчета установлено существование отрицательной адсорбции $X_{Cr} \ll 1$ в поверхностном слое сплавов, связанной с большой разницей поверхностных энергий Гиббса Cr и Fe (или Ni). Сделан вывод, что отрицательная адсорбция Cr смещает равновесие химической реакции на межфазовой границе сплав–оксидная пленка как в процессе окисления на воздухе, так и при анодной пассивации $3FeO\ (NiO) + 2Cr = Cr_2O_3 + 3Fe\ (Ni)$ в сторону обогащения оксидной пленки оксидом FeO (или NiO). Для обоих процессов применен единый метод расчета состава оксидной пленки на сплавах с использованием исходных данных о поверхностной энергии Гиббса металлов, составляющих сплав. Показано, что результаты расчета состава оксидной пленки близки к опытным данным, полученным методом РФЭС.

Сравнительное изучение процессов окисления хромсодержащих сплавов при высоких температурах на воздухе и при анодной пассивации в водных электролитах имеет фундаментальную значимость, поскольку открывает возможность установить общие причины жаро- и коррозионной стойкости Fe–Cr- и Ni–Cr-сплавов и ее зависимость от степени легирования хромом. На аналогию между высокотемпературным окислением и коррозией металлов в растворе неоднократно указывалось в литературе [1–3]. В [1] рассмотрено пассивирование железа в HNO_3 как процесс, аналогичный росту окисной пленки на железе при его окислении в газообразном кислороде. Авторы [2] указывают на особую роль межфазовой границы металл–оксид для пассивирующихся металлов, акцентируя свое внимание на механизме образования оксидных пленок с высокой адгезией. Термодинамический аспект этой аналогии рассматривается в модели Вагнера [3], в которой допускается локальное равновесие на межфазовой границе металл–оксид. Однако эта модель оказалась недействительной для равновесия сплава с оксидной пленкой даже для достаточно толстых (окалина) слоев [4]. Несовпадение реального и термодинамически возможного фазового состава окалины объясняется главным образом замедленностью диффузии хрома к межфазовой границе окалина / сплав [5]. Применяя новую методику термодинамического расчета межфазового равновесия на этой границе, мы получили удовлетворительную близость расчетных и опытных данных для высокотемпературного окисления сплавов Ni–Cr на воздухе [6, 7].

Цель работы – по возможности сблизить термодинамические аспекты процессов образования оксидных пленок на воздухе и при анодной пассивации в электролите для сплавов Fe–Cr и Ni–Cr, а более конкретно – разработать методику расчета состава оксидных пленок на этих сплавах. Для решения поставленной задачи используется ранее разработанные представления о физикохимии поверхности металлов и сплавов в виде адсорбционной вакансионной модели ПС металлов и сплавов [8–11] и адсорбционного равновесия на межфазовой границе металл/оксидная пленка [6].

Теория адсорбции атомов на поверхности кристалла бинарного сплава

В основе излагаемых ниже представлений об адсорбции атомов сплава на его поверхности лежит концепция поверхностной энергии твердого или жидкого вещества как энергии Гиббса перехода атома или молекулы из его объема на поверхность [12]. Именно в этом смысле рассматривается адсорбция собственных атомов (автоадсорбция) в поверхностном слое (ПС) кристалла, а не адсорбция какого-либо вещества привнесенного из внешней среды.

Для равновесия поверхности кристалла с собственным паром толщину ПС можно определить в три атомных слоя исходя из TLK-модели (TLK – terrace, ledge, kink (террасы, ступени, изломы): 1) заполненный слой, 2) незаполненный слой с изломами и 3) слой адсорбированных атомов (адатомов) на террасе. Применительно к такой модели строения кристалла рассмотрена автоадсорбция атомов на поверхности чистого металла [8–10] и бинарного сплава [11]. Для межфазовой границы сплав-оксидная пленка принята другая модель ПС в виде монослоя сплава, находящегося непосредственно в контакте с оксидной пленкой [6]. Однако в этой модели используется уравнение автоадсорбции атомов, выведенное для трехслойной модели [11]. Ниже дается вывод уравнения автоадсорбции атомов в моноатомном слое бинарного сплава. Хотя, как показано ниже, конечное уравнение автоадсорбции не меняется по сравнению с [11], его физическое содержание приводится в соответствие с используемой в этой работе моделью адсорбционного равновесия на межфазовой границе сплав-оксидный слой в реакции окисления Ni–Cr сплавов [6, 7]

$$3\langle NiO\rangle + 2\langle Cr\rangle = \langle Cr_2O_3\rangle + 3\langle Ni\rangle. \qquad (1)$$

Скобки указывают на существование твердых растворов в металлической (Ni–Cr) и оксидной ($NiO–Cr_2O_3$) фазах. При этом мы исходили из того, что образование того или иного оксида в системе Ni–Cr–O на поверхности сплава определяется адсорбционной активностью хрома, обладающего большим сродством к кислороду, чем никель. При низкой адсорбционной активности хрома становится возможным образование NiO, а при высокой – Cr_2O_3. Этот подход можно распространить и на процесс окисления Fe–Cr сплавов (ниже).

В этой работе мы установим зависимость адсорбционной активности i компонента в ПС бинарного сплава (твердый раствор) $Me_1–Me_2$ от его активности в объеме. Полагаем, что в процессе окисления сплава может достигаться равновесие между атомами в объеме (b) и в ПС (S) в виде

$$Me_1(b) \longleftrightarrow Me_1(S) \text{ и } Me_2(b) \longleftrightarrow Me_2(S). \qquad (2)$$

Переход атомов каждого сорта 1 и 2 из объема в ПС сопровождается изменением их химического потенциала

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1 &= \mu_{1(S)} - \mu_{1(b)}, \\ \Delta\mu_2 &= \mu_{2(S)} - \mu_2(b), \end{aligned} \qquad (3)$$

где, как обычно, для состояния атомов в объеме раствора принимаются

$$\begin{aligned} \mu_{1(b)} &= \mu^\circ_{1(b)} + RT\ln a_{1(b)}, \\ \mu_{2(b)} &= \mu^\circ_{2(b)} + RT\ln a_{2(b)}. \end{aligned} \qquad (4)$$

Химические потенциалы атомов в ПС определяем как

$$\begin{aligned} \mu_{1(S)} &= \mu^\circ_{1(S)} + RT\ln a_{1(S)}, \\ \mu_{2(S)} &= \mu^\circ_{2(S)} + RT\ln a_{2(S)}. \end{aligned} \qquad (5)$$

Стандартные химические потенциалы $\mu^\circ_{1(S)}$ и $\mu^\circ_{2(S)}$ относятся к состоянию атомов в ПС чистых металлов.

Чтобы установить искомую зависимость, используем адсорбционное уравнение Гиббса для бинарного раствора

$$\Delta\sigma = -\Gamma_1\Delta\mu_1 - \Gamma_2\Delta\mu_2. \qquad (6)$$

Переходы атомов из объема сплава в ПС согласно (2), (3) рассматриваем как результат их автоадсорбции. При этом условимся, что атомы сорта 1 являются поверхностно-активными, а сорта 2 – инактивными. Это соответствует $\Delta\mu_1 > 0$ и $\Delta\mu_2 < 0$ в (3). Рассматривая систему ПС – объем сплава как замкнутую, при условии равновесия между ПС и объемом, сумма изменений энергии атомов ПС, вызванных адсорбцией Me_1 и десорбцией Me_2 равна нулю. Другими словами, при равновесии, влияние первого слагаемого в (6) в точности уравновешивает вклад второго слагаемого, так что

$$\Gamma_1\Delta\mu_1 = \Gamma_2\Delta\mu_2. \qquad (7)$$

При равновесии $\Delta\sigma = 0$, отсюда из (7) с учетом (3) следует:

$$\Gamma_1(\mu_{1(S)} - \mu_{1(b)}) = \Gamma_2(\mu_{2(S)} - \mu_{2(b)}). \qquad (8)$$

Подставляя в (8) формулы (4) и (5), получим

$$\begin{aligned} &\Gamma_1(\mu^\circ_{1(S)} - \mu^\circ_{1(b)}) + \Gamma_1 RT\ln\left(\frac{a_{1(S)}}{a_{1(b)}}\right) = \\ &= \Gamma_2(\mu^\circ_{2(S)} - \mu^\circ_{2(b)}) + \Gamma_2 RT\ln\left(\frac{a_{2(S)}}{a_{2(b)}}\right). \end{aligned} \qquad (9)$$

В случае автоадсорбции атомов в ПС чистого металла принимается, что величина Γ_i связана с величиной поверхности моноатомного слоя одного моля металла A_i (мольная поверхность) соотношением $\Gamma_i^{-1} = A_i$ [10]. Принимается, что гиббсовская адсорбция Γ_1 и Γ_2, соответствующих компонентов не зависит от их активности в ПС сплава и берется равной величине для чистых металлов Γ°_1 и Γ°_2. Это допущение необходимо, чтобы вывести зависимость адсорбции от состава сплава в аналитической форме (см. уравнение(10)). Решение этого уравнения требует последующего допущения $A_1 = A_2 = A$, в качестве которого можно использовать среднюю величину $\bar{A}$ (ниже).

Вместе с тем, исходя из определения поверхностной энергии Гиббса $\Delta G^\circ_{S,i}$ металла как избытка энергии при образовании поверхности путем перехода атома из объема на поверхность, имеем $\Delta G^\circ_{S,i} = \mu^\circ_{i(S)} - \mu^\circ_{i(b)}$. Кроме того, надо учесть, что

Таблица 1. Исходные данные по величине удельной поверхностной энергии (σ°), мольной поверхности (A) и поверхностной энергии Гиббса (ΔG_S°) для некоторых граней Cr, Fe и Ni [19], а также по температуре T_m и теплоте плавления этих металлов [21]

Me (*hkl*)	σ°, Дж/м^2	$A \times 10^4$, м^2/моль	ΔG_S°, Дж/моль	T_m, K	L_m, Дж/моль
Cr – ОЦК (110)	3.505	3.4630	121380 (1.258)	2133	20900
Fe – ОЦК (110)	2.430	3.8830	94360 (0.978)	1809	15200
Ni – ГЦК (111)	2.011	3.3345	67056 (0.695)	1728	17710

Примечание. В скобках данные [19] в эВ/ат.

отношение $\Delta G_{S,i}^\circ/A_i = \sigma_i^\circ$ есть удельная энергия Гиббса образования поверхности чистого металла. Теперь, производя указанные замены в (9), получим уравнение автоадсорбции атомов в моноатомном слое бинарного сплава

$$\sigma_1^\circ + \frac{RT}{A_1}\ln\frac{a_{1(S)}}{a_{1(b)}} = \sigma_2^\circ + \frac{RT}{A_2}\ln\frac{a_{2(S)}}{a_{2(b)}}. \qquad (10)$$

Это уравнение формально совпадает с уравнением Жуховицкого [13], выведенным для жидкого раствора на основе концепции поверхностного натяжения, согласно которой выравнивание химических потенциалов компонентов достигается за счет растягивающей силы поверхностного натяжения γ. Этой концепцией пользовались Гуггенгейм [14] и другие авторы [15–17]. Однако условие механического равновесия между ПС и объемом сплава (раствора) вносит неопределенность в трактовку физической природы поверхностной энергии и сильно затрудняет расчет ее величины.

Расчет автоадсорбции атомов Cr в ПС сплавов Fe–Cr и Ni–Cr

Чтобы использовать уравнение (10) для кристаллов с кубической структурой, к которым относятся Fe, Ni, Cr и их сплавы, надо знать величину поверхностной энергии грани кристалла. Поликристаллическое строение исходной кристаллической структуры сплава трудно учесть при решении уравнения (10). Однако можно допустить, что в процессах окисления сплава велика вероятность реконструкции (перестройки) исходной структуры поверхности в моноструктуру поверхности с минимальной энергией Гиббса для грани (111) с ГЦК- или грани (110) с ОЦК-структурой сплава. Согласно вакансионной термодинамической модели (ВТМ) поверхности металлов [8, 9] реконструкция облегчается за счет самопроизвольного роста мольной доли атомных вакансий $N_{V(S)}$ в ПС металла или сплава и сопровождается понижением поверхностной энергии Гиббса

$$\Delta G_S = -RT\ln N_{V(S)}. \qquad (11)$$

ВТМ позволила установить количественную связь между поверхностной энергией ряда металлов (Ag, Cu, Au) с ГЦК-структурой и энтальпией образования вакансий ΔH_V^f [18], что дало возможность провести расчет ΔG_S° для этих металлов. Однако недостаток в литературе точных данных по величине ΔH_V^f ограничивает использование этого метода. В дальнейшем мы использовали данные [19] по величине σ_0 и ΔG_S° для низкоиндексных плоскостей при $T = 0$ K, полученных расчетом по физическим моделям из первых принципов. Температурную экстраполяцию этих данных можно приближенно производить по формуле [8, 20]

$$\Delta G_S^\circ(T) = \Delta G_S(T = 0) - L_m(T/T_m). \qquad (12)$$

В табл. 1 приведены исходные данные по σ°, ΔG_S° и A [19] и величины L_m и T_m [21] для расчета ΔG_S° некоторых граней кристаллов Fe, Ni и Cr с низкими индексами (*hkl*). Аналогичное решение уравнения (10) сильно упрощается, если вместо A_1 и A_2 взять их среднюю величину $\bar{A} = (A_1 + A_2)/2$ и использовать соотношение

$$\Delta G_{S,1}^\circ = \sigma_1^\circ\bar{A} \text{ и } \Delta G_{S,2}^\circ = \sigma_2^\circ\bar{A}. \qquad (13)$$

Далее перейдем к анализу $a_{i(b)}$ и $a_{i(S)}$ в уравнении (10). Термодинамическая активность атомов i компонента в объеме и в ПС сплава выражается соответственно как

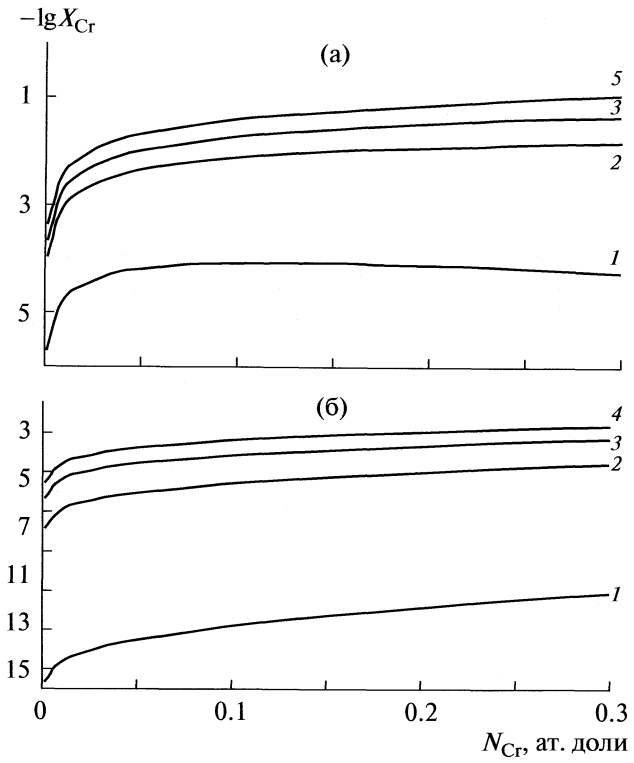
$$a_{i(b)} = \gamma_{i(b)}N_i \text{ и } a_{i(S)} = \gamma_{i(S)}X_i, \qquad (14)$$

где N_i и $\gamma_{i(b)}$ – мольная доля i компонента и его коэффициент активности в объеме (b) сплава соответственно, а X_i и $\gamma_{i(S)}$ – мольная доля i компонента и его коэффициент активности в ПС (S) сплава соответственно. Причем $N_1 + N_2 = 1$ и $X_1 + X_2 = 1$.

Согласно теории растворов

$$\Delta\bar{H}_{i(b)} = RT\ln\gamma_{i(b)} \text{ и } \Delta\bar{H}_{i(S)} = RT\ln\gamma_{i(S)}, \qquad (15)$$

где $\Delta\bar{H}_{i(b)}$ и $\Delta\bar{H}_{i(S)}$ – избыток парциальной энтальпии образования сплава в объеме и в ПС. Формула связи между величинами $\Delta\bar{H}_{i(b)}$ и $\Delta\bar{H}_{i(S)}$ для низкоиндексных плоскостей кубического кристалла получена в [11]. Согласно этой формуле для поверхностей ГЦК (111) или ОЦК (110)



Расчетные зависимости адсорбции атомов хрома X_{Cr} (мол. доли) в ПС сплавов Fe–Cr (а) и Ni–Cr (б) от содержания хрома в объеме сплава (N_{Cr}) при различных температурах: 298 (*1*), 773 (*2*), 1123 (*3*), 1473 (*4*) и 1793 K (*5*).

можно ожидать, что $\Delta\bar{H}_{i(S)} = \Delta H_{i(b)}/2$. Это – величина поверхности полукристалла, получаемого мысленным разрушением кристалла по плоскости ГЦК (111) или ОЦК (110), имеющим минимальную поверхностную энергию по отношению к остальным плоскостям этих кристаллов. Производя подстановки в уравнении (10) за счет использования (13)–(15), получим уравнение

$$\Delta G^{\circ}_{S,1} + RT\ln\frac{X_1}{N_1} - \frac{\Delta\bar{H}_{1(b)}}{2} = \\ = \Delta G^{\circ}_{S,2} + RT\ln\frac{X_2}{N_2} - \frac{\Delta\bar{H}_{2(b)}}{2}, \quad (16)$$

которое определяет условие адсорбционного равновесия атомов обоих сортов в ПС сплава в виде равенства парциальных энергий Гиббса автоадсорбции $\Delta\bar{G}_{S,1} = \Delta\bar{G}_{S,2}$ компонентов 1 и 2 (левая и правая часть (16)). Из данных табл. 1 видно, что в сплавах Fe–Cr и Ni–Cr хром выступает как компонент с более высокой поверхностной энергией $\Delta G^{\circ}_{S,Cr} > \Delta G^{\circ}_{S,Fe}$ (или $\Delta G^{\circ}_{S,Ni}$) по сравнению с Fe или Ni и поэтому из (16) следует ожидать его более низкую адсорбцию $X_2 = X_{Cr}$. Для расчетов адсорбции хрома X_{Cr} по отношению к адсорбции X_{Me} для Me (Fe или Ni) удобно представить (16) в форме

$$\frac{X_{Cr}}{X_{Me}} = \\ = \frac{N_{Cr}}{N_{Me}}\exp\left(\frac{\Delta G^{\circ}_{S,Me} - \Delta G^{\circ}_{S,Cr}}{RT}\right)\exp\left(\frac{\Delta\bar{H}_{Cr} - \Delta\bar{H}_{Me}}{2RT}\right). \quad (17)$$

Мы рассчитали величину X_{Cr} как функцию содержания N_{Cr} в сплаве и температуры для сплавов Fe–Cr (рисунок а) и Ni–Cr (рисунок б), используя исходные данные табл. 1 и зависимости $\Delta\bar{H}_{Fe}$ и $\Delta\bar{H}_{Cr}$ от состава сплавов Fe–Cr [22] и сплавов Ni–Cr [23]. С методикой расчета можно детально ознакомиться на примере окисления сплавов Ni–Cr в области 1123–1473 K [7]. Из результатов расчета (рисунок) следует, что для всех сплавов с понижением температуры от $T > 1000$ K до 298 K адсорбция Cr очень сильно падает и всегда остается весьма малой величиной $X_{Cr} \ll N_{Cr}$. Явление более низкой концентрации Cr в ПС по сравнению с объемной можно определить как отрицательную автоадсорбцию хрома в ПС этих сплавов. Отметим, что как для Fe–Cr-, так и для Ni–Cr-сплавов область особенно низкой адсорбции X_{Cr} в ПС при всех температурах коррелирует с известной пониженной жаро- и коррозионной стойкостью сплавов, содержащих 5–10% Cr.

Влияние отрицательной автоадсорбции Cr в ПС сплавов Fe–Cr и Ni–Cr на термодинамику реакций окисления этих сплавов

В основе этого анализа лежит адсорбционная модель процесса высокотемпературного окисления сплавов Ni–Cr [6–7]. Здесь эта модель распространяется на более низкие температуры вплоть до 298 K и на сплавы Fe–Cr. В [24, 25] методом РФЭС проведено сравнительное экспериментальное изучение химического и фазового состава тонких (наноразмерных) пленок на сплавах Ni–Cr, полученных двумя способами (в скобках толщина пленки): окислением на воздухе при 773 K (~100 нм) и анодным оксидированием в 1 н. H_2SO_4 (~1–2 нм). Для обоих способов окисления получены методом ионного травления профили концентраций оксидов NiO и Cr_2O_3 по толщине пленок. Установлено, что как при 773 K, так и при 298 K внутренняя часть пленки, прилегающая к сплаву обогащается оксидом Cr_2O_3 и тем больше, чем выше концентрация Cr в сплаве и ниже температура окисления (табл. 2). Для сравнения с опытом проведен термодинамический расчет межфазовой равновесной реакции (1), в которой согласно [6] суммарное изменение энергии Гиббса включает не только вклад энергии Гиббса термохимической реакции ΔG_T, но и вклад поверхностной энергии образования монослоя сплава

$\Delta G_{S,r}$ взамен окисленного в ходе реакции (r) окисления сплава, так что

$$\Delta G_{S,T} = \Delta G_T + \Delta G_{S,r}. \quad (18)$$

При оценке величины $\Delta G_{S,r}$ следует иметь в виду, что в процессе окисления сплава происходит движение межфазовой границы вглубь сплава. Поэтому процесс непрерывного окисления поверхностных слоев сплава сопровождается заменой атомов, ранее принадлежавших объему сплава с активностью $a_{i(b)}$ на их активность $a_{i(S)}$ в ПС сплава, в чем собственно и состоит автоадсорбция атомов. Второй процесс – это уничтожение ПС сплава в ходе реакции окисления. Однако ПС сплава самопроизвольно возобновляется в ходе протекания реакции (1), в которой на образование 3 молей NiO с учетом мольной доли X_{Ni} атомов в ПС расходуется энергия $3X_{Ni}\Delta\bar{G}_{S,Ni}$ (где $\Delta\bar{G}_{S,Ni}$ – парциальная поверхностная энергия Ni на 1 моль), а на образование 2 молей Cr_2O_3 аналогично расходуется $2X_{Cr}\Delta\bar{G}_{S,Cr}$. Поэтому интегральная поверхностная энергия образования ПС сплава взамен окисленного будет

$$\Delta G_{S,a} = 3X_{Ni}\Delta\bar{G}_{S,Ni} + 2X_{Cr}\Delta\bar{G}_{S,Cr}. \quad (19)$$

Далее, вводя в (18) выражение для ΔG_T, в котором активности Ni и Cr в объеме сплава заменяются на их активности в ПС сплава, и вводя величину $\Delta G_{S,a}$, получим выражение для $\Delta G_{S,T}$. Из условия равновесия $\Delta G_{S,T} = 0$ для реакции (1), заменяя активности $a_{i(S)}$ на концентрации X_i с учетом (14), (15), окончательно получим формулу для расчета активностей a_{NiO} и $a_{Cr_2O_3}$ в окисной пленке

$$RT\ln\frac{a_{NiO}^3}{a_{Cr_2O_3}} = \Delta G^\circ_{Cr_2O_3} - 3\Delta G^\circ_{NiO} + RT\ln\frac{X_{Ni}^3}{X_{Cr}^2} + \frac{3}{2}\Delta\bar{H}_{Ni} - \Delta\bar{H}_{Cr} + \Delta G_{S,a}. \quad (20)$$

Величина отношения $a_{NiO}^3/a_{Cr_2O_3}$, а значит и доля NiO в оксидной пленке будет ничтожно мала, если не учитывать влияние отрицательной адсорбции X_{Cr} и расход поверхностной энергии сплава $\Delta G_{S,a}$ на величину этого отношения. Напротив, расчет по (20) показывает (табл. 2), что содержание NiO в пленке, полученной окислением сплавов при 773 K довольно велико и приближается к опытному значению (67% NiO) для сплавов с низким содержанием Cr (2–4%) и только при его высоком содержании (12.5%) падает до 5% NiO (эта концентрация примерно соответствует чувствительности анализа РФЭС).

Анодное оксидирование (пассивация) сплавов Ni–Cr мало изучено в литературе [26]. Гораздо больше работ в изучении пассивации сплавов Fe–Cr [27–31]. Результаты изучения состава оксидных пленок на этих сплавах методом РФЭС показывают, что их состав не зависит от электродного потенциала, если величина последнего не выходит за пределы области пассивации сплава [27–31]. В этой области отмечают сильный рост коррозионной стойкости этих сплавов с увеличением содержания Cr в сплаве, что связывают с обогащением пассивной пленки оксидом Cr_2O_3. В нашей работе предлагается модель образования оксидной пленки в процессе пассивации сплава на основе квазиравновесия типа (1) между оксидами пленки и компонентами сплава. В этом смысле не делается различия в методах расчета состава оксидной пленки, полученной окислением сплава на воздухе или при его анодном окислении в H_2SO_4, и расчет в обоих случаях ведется по формуле (20).

Таблица 2. Оценка фазового и химического состава тонких пленок* на сплавах Ni–Cr, полученных термическим окислением и анодной пассивацией, по результатам термодинамического расчета (в скобках – опытные данные РФЭС)

Содержание хрома в сплаве, ат. %	[NiO], мол. %	
	Окисление на воздухе, 500°C	Анодная пассивация в 1н. H_2SO_4
2	41% NiO, ост. Cr_2O_3	0.16% (фаза Cr_2O_3)
4	21% (67% NiO, ост. Cr_2O_3)	0.058% (фаза Cr_2O_3)
6	13% NiO, ост. Cr_2O_3	0.026% (фаза Cr_2O_3)
12.5	5% (фаза Cr_2O_3)	0.0036% (фаза Cr_2O_3)

* Внутренняя часть пленки, прилегающая к сплаву.

Такая методика расчета себя оправдывает в отношении пассивных Ni–Cr-сплавов: во всем исследованном интервале концентраций Cr в сплаве (до 12.5 ат. %) результаты расчета фазового состава указывают на образование исключительно Cr_2O_3 (с примесью NiO), что согласуется с данными РФЭС (табл. 2). Вместе с тем, по литературным данным пассивные пленки, полученные в тех же условиях на сплавах Fe–Cr, содержащих до 20 ат. % Cr, обогащены оксидами Fe [27–31]. Чтобы объяснить причину различия в составе пассивных пленок, мы провели расчет содержания оксидов FeO (NiO) в пленках на сплавах Fe–Cr и Ni–Cr с одинаковым содержанием 20 ат. % Cr. Для расчета состава оксидной пленки $FeO–Cr_2O_3$ на сплаве Fe–Cr подставим соответствующие значения в (20).

Из данного расчета, используя приближение $a_{FeO} \approx N_{FeO}$, $a_{Cr_2O_3} \approx N_{Cr_2O_3}$ получили мольные доли оксидов в пленке $N_{FeO} = 0.16$, $N_{Cr_2O_3} = 0.84$, что практически совпадает с результатами РФЭС пленки, ионный состав которой авторы [30] ап-

проксимируют на 80% катионами Cr^{3+} и 20% Fe^{2+}. Таким образом, очень большая отрицательная величина (разница энергий) $\Delta G^{\circ}_{Cr_2O_3} - 3\Delta G^{\circ}_{FeO}$ почти нивелируется за счет, в основном, двух слагаемых: 1) связанного с автоадсорбцией хрома $X_{Cr} = 7.7 \times 10^{-5}$ и 2) величины $\Delta G_{S,a} = 275748$ Дж. Остальные слагаемые – величины энтальпий образования сплава, вносят меньший вклад.

В таком же расчете для оксидирования сплава Ni – 20% Cr при 298 K первое слагаемое $\Delta G^{\circ}_{Cr_2O_3} - 3\Delta G^{\circ}_{NiO} = -424320$ Дж существенно нивелируется слагаемым, учитывающим сильную отрицательную адсорбцию хрома $X_{Cr} = 1.8 \times 10^{-12}$, в то время как величина $\Delta G_{S,a} = 161640$ Дж оказывается намного меньше, чем у сплава Fe–Cr. В результате, общий баланс энергии, определяющий величину $a^3_{NiO}/a_{Cr_2O_3}$, составляет $\Delta G_{S,a} = -75160$ Дж, и оказывается недостаточным для заметного сдвига равновесия (1) в сторону образования NiO. Расчет дает $N_{NiO} = 4 \times 10^{-5}$, т.е. указывает на образование в пленке почти чистого Cr_2O_3.

Исходя из результатов расчета можно сделать вывод, что для содержания в пассивной пленке оксида Cr_2O_3 определяющим является наряду с разным химическим сродством Fe и Ni к кислороду H_2O – разница в уровне отрицательной автоадсорбции Cr в ПС сплавов Cr с Fe или Ni. Из уравнения (17) и рисунка следует, что величина X_{Cr} меньше у сплавов Ni–Cr за счет меньшей величины поверхностной энергии Гиббса чистого никеля $\Delta G^{\circ}_{S,Ni}$, чем у железа $\Delta G^{\circ}_{S,Fe}$ (табл. 1). Чрезвычайно низкую величину адсорбции Cr в ПС пассивных сплавов нельзя измерить существующими инструментальными методами анализа. Это может объяснить, почему авторы [27], изучавшие пассивность сплавов Fe–Cr методом РФЭС, констатируют, что несмотря на значительное обогащение пассивной пленки хромом, состав поверхности сплава непосредственно под пассивной пленкой точно такой же как в объеме сплава. По существу, отсутствие известного механизма переноса вещества из сплава в оксидную пленку является недостающим звеном в объяснении зависимости состава оксидной пленки от содержания Cr в сплаве. В литературе при объяснении этой зависимости делается акцент на низкой скорости ионного переноса Cr в самой пленке и высокой скорости растворения оксидов Fe в электролите [31]. Эти факторы относятся к кинетике процесса пассивации и к времени достижения стационарного состояния, к которому стремится состав оксидной пленки, находящейся в контакте с поверхностью сплава.

Таким образом, предлагается определять состав оксидной пленки, образующейся на сплавах Fe–Cr и Ni–Cr, используя термодинамический расчет межфазовой реакции на границе сплав–оксидная пленка

$$3FeO\ (\text{или } NiO) + 2Cr = Cr_2O_3 + 3Fe\ (\text{или } Ni) \quad (21)$$

который отличается от обычного расчета (когда учитывается лишь различное сродство Fe (или Ni) и Cr к кислороду) учетом отрицательной адсорбции хрома X_{Cr} в ПС сплава. Причиной снижения адсорбции $X_{Cr} \ll 1$ в ПС сплава является более высокая поверхностная энергия Гиббса Cr по сравнению с Fe (или Ni), при этом расчетная величина X_{Cr} сильно падает при снижении температуры от T>1000 K до 298 K. Предложена общая методика расчета реакции (21) для процессов окисления сплавов на воздухе (в т.ч. при высоких температурах) и при анодной пассивации в электролите.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-08-00631).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hauffe K.*//Z. Metallkunde. 1953. B. 44. S. 576.
2. *Pieraggi B., MacDougall B., Rapp R.A.* // Corr. Sci. 2005. V. 47. P. 247
3. *Wagner C.J.* // Z. Phys. Chem. 1933. B. 21. S. 25.
4. *Мровец С., Вербер Т.* Современные жаростойкие материалы: Справочник. / Пер. с польск. М.: Металлургия, 1986. 360 с.
5. *Wagner C.J.* // J. Electroch. Soc. 1956. V. 103. P. 627.
6. *Андреев Ю.Я.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 6. С. 1106.
7. *Андреев Ю.Я., Шумкин А.А.* // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 3. С. 239
8. *Андреев Ю.Я.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 529.
9. *Andreev Yu.Ya.* // Electrochim. Acta. 1998. V. 43. P. 2627.
10. *Андреев Ю.Я.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 913.
11. *Андреев Ю.Я.* // Там же. 2002. Т. 76. № 2. С. 338.
12. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979
13. *Жуховицкий А.А.* // Журн. физ. химии. 1944. Т. 18. № 5–6. С. 214.
14. *Guggengeim E.A.* // Trans. Faraday Soc. 1945. V. 41. P. 150.
15. *Defay R., Prigogine I., Bellemans A., Everett D.H.* Surface Tension and Adsorption. N. Y.: Wiley, 1966.
16. *Overbury S.H., Bertrand P.A., Somorjai G.A.* // Chem. Rev. 1975. V. 75. № 5. P. 547.
17. *Tyson W.R., Miller W.A.* // Surf. Sci. 1977. V. 62. P. 267.
18. *Андреев Ю.Я.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 2. С. 239.
19. *Vitos L., Ruban A.V., Skriver H.L.* // Surf. Sci. 1998. V. 411. P. 186.
20. *Андреев Ю.Я., Кутырев А.Е.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 10. С. 1862.

21. *Смитлз К.Дж.* Металлы. Справ. изд. перев. с англ. М.: Металлургия, 1980.

22. *Зайцев А.И., Земченко М.А., Могутнов Б.М.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 5. С. 1195.

23. *Chuang Y.Y., Chang Y.A.* // Z. Metallkunde. 1986. B. 77. S. 460.

24. *Андреев Ю.Я., Скрылева Е.А., Сафонов И.А., Душик В.В.*// Физ. хим. поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 1.

25. *Андреев Ю.Я., Скрылева Е.А., Сафонов И.А.* // Там же. 2009. Т. 45. № 2.

26. *Сухотин А.М.* Пассивность и коррозия металлов. Л.: Химия, 1971. 85 с.

27. *Asami K., Hashimoto K., Shimodaira S.*// Corr. Sci. 1978. V.18. P. 151.

28. *Лейграф К., Хультквист Г., Олефьерд И. и др.* // Защита металлов. 1979. Т. 15. № 4. С. 395.

29. *Haupt S., Strehblow H.-H.* // Corr. Sci. 1995. V. 37. P. 43.

30. *Keller P., Strehblow H.-H.* // Corr. Sci. 2004. V. 46. P. 1939.

31. *Kirchheim R., Heine B., Fishmeister H et al.* // Corr. Sci. 1989. V. 29. P. 899.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1960–1965

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 547.979.733 + 543.27

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ФОТО- И ТЕРМОАКТИВАЦИИ НА СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЭТИОПОРФИРИНА КОБАЛЬТА (II)

© 2009 г. М. А. Гольдштрах*, С. Г. Дорофеев, А. А. Ищенко*, Ю. М. Киселёв*,**, Н. Н. Кононов*****

**Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова*

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

****Российская академия наук, Институт общей физики им. А.М. Прохорова, Москва*

E-mail: marianna_mitht@mail.ru

Поступила в редакцию 07.07.2008 г.

Проведен сравнительный анализ темновой и фотопроводимости тонких пленок этиопорфирина-II кобальта (II), Co(II)EP в присутствии различных газов. Показано, что в обоих случаях основной вклад в проводимость вносят молекулы кислорода, адсорбированные на поверхности газочувствительного слоя. Обнаружено, что концентрация адсорбированных молекул кислорода возрастает при фотовоздействии на поверхность пленки, что приводит к увеличению ее проводимости при данной температуре. Показано, что фотовоздействие позволяет добиться максимальной сенсорной чувствительности пленок Co(II)EP к аммиаку при комнатной температуре.

Металлокомплексы порфиринов, являющиеся органическими полупроводниками, позволяют направленно модифицировать электрофизические свойства материала на их основе в зависимости от центрального атома металла и заместителей в порфириновом цикле и являются перспективными материалами для создания сенсибилизирующих покрытий фотовольтаических приборов [1–5], газовых сенсоров [6–8], приборов микроэлектронной техники [9].

Для создания сенсоров на основе таких материалов первой важной составляющей является разработка теоретических моделей, позволяющих описать на молекулярном уровне взаимодействие детектируемого газа и слоя металлопорфирина. Второй составляющей является подбор металлопорфирина, определение способа формирования тонкой пленки, разработка техники измерений и соответствующих экспериментальных установок для выбранной группы порфиринов и исследуемых газов.

К настоящему времени механизм переноса заряда (прыжковый или зонный) в тонких пленках, изготовленных на основе металлокомплексов фталоцианинов и порфиринов, не установлен. Для выяснения данного вопроса могут быть использованы температурные зависимости проводимости этих веществ. Такие зависимости позволяют определить энергию активации проводимости, которая в свою очередь может быть использована для определения ширины запрещенной зоны или положения в запрещенной зоне примесных уровней. Кроме термической активации проводимости, как показано в настоящей работе, эффективным способом является фотоактивация, позволяющая добиться максимальной сенсорной чувствительности пленок Co(II)EP к аммиаку при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки Co(II)EP толщиной 100–200 нм получали термическим вакуумным напылением на ситалловую подложку размером 10x5 мм и толщиной 2 мм. Для электрофизических измерений на подложке методом фотолитографии сформирована встречно-штырьевая электродная структура 4 × 4 мм из 20 пар электродов (Ni или Cr) с расстоянием между ними 50 мкм. Для исследования газочувствительных свойств создана установка с непосредственным выводом сигнала на компьютер, позволяющая проводить измерения сенсорного сигнала при регулируемой температуре пленки и дозируемом напуске детектируемого газа или его смесей. Описание установки и деталей эксперимента содержится в работе [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Темновая проводимость пленок Co(II)EP. Проведенные измерения темновой проводимости σ_d тонких пленок Co(II)EP к аммиаку показали, что максимальные значения изменения темновой проводимости

$$\Delta\sigma_d = \sigma_d - \sigma_{d,\,NH_3},$$

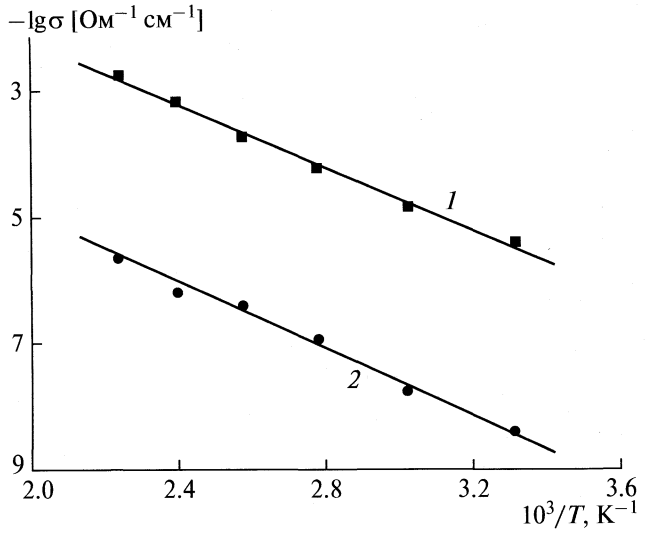


Рис. 1. Зависимости темновой проводимости пленок Co(II)EP от обратной температуры в атмосфере воздуха (*1*) и аргона (*2*).

где σ_d – темновая проводимость в отсутствие детектируемого газа и σ_{d,NH_3} – темновая проводимость при наличии аммиака, достигаются при температурах пленок ~333K [8]. Изменения $\Delta\sigma_d$, определяющие величину аналитического сигнала сенсорного устройства, вызванные действием минимальных концентраций аммиака, равных 4 ppm, при температуре газочувствительного элемента сенсора 293–298K не превышают величину погрешности измерения, составляющую ~10%. По этой причине порог чувствительности пленок Co(II)EP к аммиаку при температуре ~20°C оказывается существенно меньшим, чем при 333K.

Темновая проводимость пленок Co(II)EP после предварительного прогрева в аргоне в течение 30 мин при температуре 423K оказывается на два порядка величины σ_d меньше проводимости пленок, находившихся в атмосфере воздуха или кислорода. Несмотря на различия в абсолютной величине проводимости пленок, находящихся в атмосфере аргона или кислорода, зависимости логарифма темновой проводимости этих пленок от обратной температуры представляют собой параллельные прямые с одинаковым наклоном (рис. 1).

При периодически повторяемом напуске аммиака в измерительную камеру с последующим его удалением путем продувания воздухом или аргоном обнаруживаются заметные различия в поведении аналитического сигнала (рис. 2). В том случае, когда аммиак взаимодействует с пленкой Co(II)EP, находящейся в атмосфере кислорода или воздуха, после прекращения подачи аммиака в камеру, темновая проводимость пленки в течение 5–10 мин релаксирует к исходной (рис. 2). Если же пленка Co(II)EP взаимодействует с аммиаком, находясь в атмосфере аргона, то при периодически повторяемом напуске аммиака, на поверхности пленок, по-видимому, происходит увеличение концентрации молекул аммиака, вследствие этого средняя темновая проводимость уменьшается (рис. 2). Измерения зависимостей $\lg\sigma = f(1/T)$ показывают наличие излома этих функций в области температур, $T_0 \approx 350$K (рис. 3).

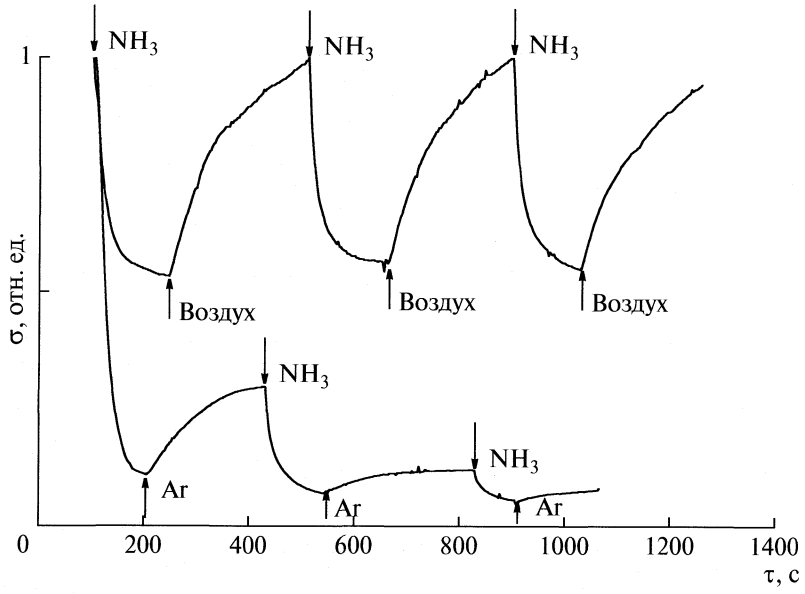


Рис. 2. Временные зависимости темновой проводимости пленок Co(II)EP при напуске различных газов. Вертикальными стрелками отмечены моменты напуска аммиака, воздуха или аргона в измерительную ячейку.

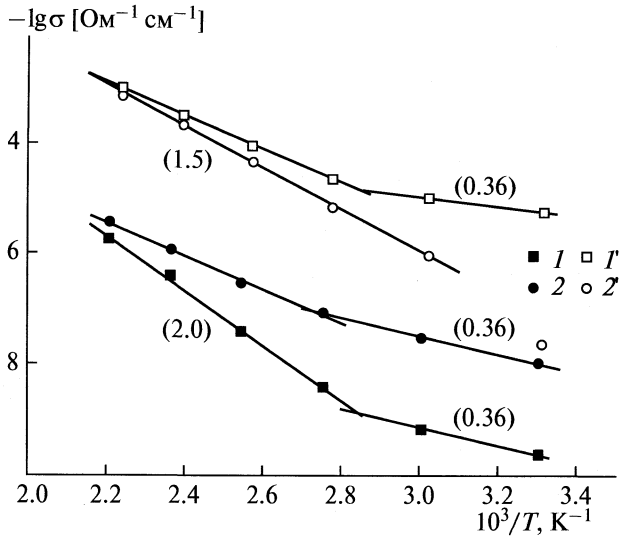


Рис. 3. Зависимости проводимости (темновой проводимости (*1*, *1′*) и фотопроводимости (*2*, *2′*)) пленок Co(II)EP, находящихся в газовой смеси NH_3–Ar(*1*, *2*) или NH_3 – воздух с содержанием NH_3 6000 ppm (*1′*, *2′*), от температуры. Фотопроводимость инициирована излучением с длиной волны $\lambda = 450$ нм. В скобках указаны значения E_a, эВ.

Фотопроводимость. Для изучения влияния фотовоздействия на чувствительность Co(II)EP к аммиаку, пленки освещали одним из светодиодов, с максимумами излучения в области 406, 450, 540 и 625 нм. Максимумы интенсивности полос поглощения пленки этиопорфирина кобальта наблюдаются в области 400, 525 и 560 нм (полоса Соре и β- и α-полосы соответственно [1], рис. 4). Наибольшее увеличение фотопроводимости, $\sigma_{ph}/\sigma_d \approx 10^2$ достигалось для УФ-излучения (406нм) при плотности мощности на образце ~5 мВт/см^2, а наименьшее для зеленого (540 нм) при той же плотности мощности. Для пленок, находившихся в атмосфере аргона > 30 мин при 423K, отношение σ_{ph}/σ_d достигало значения $\sim 2 \times 10^3$. Увеличение проводимости пленки при фотовоздействии позволяет регистрировать при комнатной температуре концентрации аммиака до 4 ppm, предельно допустимая концентрация которого составляет 26 ppm [10].

С увеличением температуры вклад темновой составляющей в суммарную проводимость пленок возрастает, вследствие чего температурные зависимости темновой и суммарной проводимости сближаются в области высоких температур (рис. 3).

Для всех исследованных пленок Co(II)EP зависимость логарифма фотопроводимости от 1/T представляет линии с изломом, которые можно аппроксимировать прямыми с различными наклонами в диапазонах температур 350–455K и 300–350K (рис. 3).

При освещении пленок излучением с длинами волн 406, 450, 540 и 625 нм наблюдается изменение только величины фотопроводимости. Наклон прямых, соответствующих зависимостям $\lg\sigma_{ph} = f(1/T)$ для всех четырех длин волн, остается неизменным.

Влияние кислорода на проводимость. Как уже отмечалось, проводимость всех исследованных

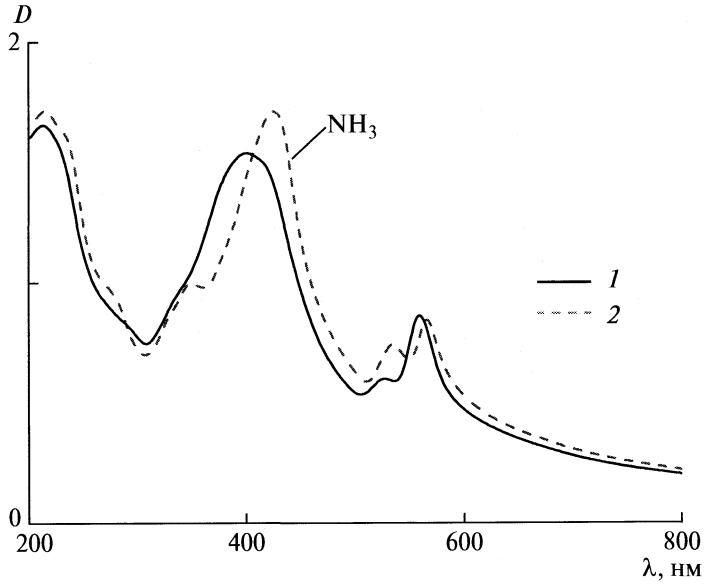


Рис. 4. Спектры поглощения пленки Co(II)EP: исходный (*1*) и после действия аммиака (*2*).

пленок Co(II)EP увеличивается при нахождении их в атмосфере кислорода, что известно для фталоцианинов [2], но ранее не описано для металлокомплексов порфиринов.

Согласно общепринятой модели (см., например [1, 2]), молекулы кислорода играют роль акцепторных примесей, служащих источником дырок в молекулярных полупроводниках. Обнаружено, что при освещении пленки Co(II)EP излучением с длиной волны 406 или 450 нм, проводимость после первоначального относительно быстрого (~3 мин) увеличения затем продолжает умеренно возрастать в течение всего времени эксперимента, равного ~3 ч. Если соотнести этот умеренный рост фотопроводимости с увеличением концентрации молекул кислорода на поверхности пленки, то можно сделать предположение, что фотовоздействие приводит к увеличению константы связывания молекул O_2 на поверхности пленок Co(II)EP. Таким образом, можно предположить, что равновесная концентрация молекул кислорода при данной температуре на поверхности пленок Co(II)EP существенно выше при фотовоздействии по сравнению с темновым режимом.

Для проверки этого предположения одну из пленок длительно выдерживали в атмосфере кислорода так, чтобы достичь равновесных значений темновой проводимости. Затем эта пленка подвергалась облучению на длине волны 406 нм и одновременно измерялась величина ее фотопроводимости. Непрерывный рост фотопроводимости наблюдался в течение всего времени измерений, равном ~15 мин в данном эксперименте. После выключения источника света величина фотопроводимости не возвращается к своему исходному (темновому) значению, а принимает некоторое промежуточное значение. Затем в течение достаточно длительного времени темновая проводимость релаксирует к исходному темновому значению (рис. 5).

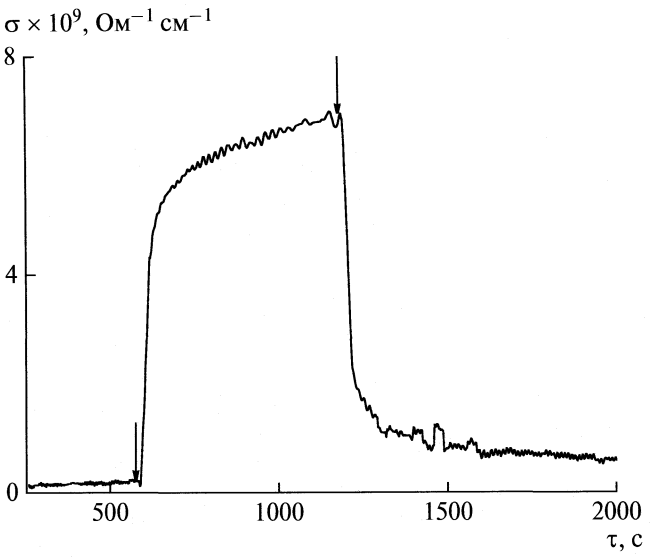


Рис. 5. Временная зависимость фотопроводимости пленок Co(II)EP, инициированной излучением с длиной волны 450 нм. Вертикальными стрелками отмечены моменты включения и выключения источника света.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ темновой проводимости. Анализ темновой проводимости пленок Co(II)EP позволяет предположить, что основная проводимость этих пленок связана с наличием адсорбированных молекул кислорода. Одинаковый наклон зависимостей $\lg\sigma_d$ от $1/T$ в диапазоне температур 300–460K в атмосфере кислорода и аргона (рис. 1) свидетельствует о том, что проводимость пленок в обоих случаях связана с одними и теми же центрами, поставляющими заряды для поддержания электрического тока. Кроме того, молекулы кислорода должны входить в структуру этих центров.

В соответствии с общепринятой методикой (см., например [1, 2]), из зависимости $\lg\sigma$ от $1/T$ можно определить энергию активации проводимости, E_a по уравнению:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/2kT}, \qquad (1)$$

которое справедливо для собственных и примесных некомпенсированных полупроводников [1, 2].

Из рис. 1 следует, что энергия активации темновой проводимости для пленок Co(II)EP, находящихся в кислороде (воздухе) или в аргоне, $E_a = 1.5 \pm 0.2$эВ. Возможный канал активации проводимости в этом случае может быть схематически представлен следующим образом:

$$\begin{gathered} \text{Co(II)EP} + O_2 \longleftrightarrow \text{Co(III)EP}, \\ O_2^- \longleftrightarrow \text{Co(II)EP}^+, \quad O_2^-. \end{gathered} \qquad (2)$$

Данная схема определяется тем, что окисление порфиринов, содержащих кобальт, начинается на ионе металла [1].

Так как порфирины обнаруживают p-тип проводимости [1], то комплексы Co(II)EP^+, O_2^- должны являться источником дырок. Так как спектры поглощения пленок Co(II)EP не обнаруживают фундаментального края и весьма близки к спектрам поглощения растворов Co(II)EP, зонный характер проводимости выражен в них весьма слабо и наиболее вероятной является прыжковая модель проводимости [2]. Обмен дыркой при прыжковой проводимости, по-видимому, происходит между комплексом Co(II)EP^+, O_2^- и молекулой Co(II)EP по схеме:

$$Co(II)EP^+, \quad O_2^- + Co(II)EP \xrightarrow{5\ эВ} Co(II)EP, \quad O_2^- + Co(II)EP^+. \qquad (3)$$

Определенное значение энергии активации ($E_a \sim 1.5$ эВ в этой реакции), как можно предположить, соответствует значению энергии отрыва дырки от комплекса $Co(II)EP^+$, O_2^-.

При напуске в камеру аммиака на графике зависимости проводимости пленок от обратной температуры появляется излом при температуре $T_0 \approx 360$ K. При температурах $T > T_0$ энергия активации темновой проводимости возрастает относительно значений, измеренных в атмосфере кислорода или аргона, и достигает максимального значения $E_a \approx 2$ эВ при концентрации аммиака 6000 ppm. Это значение очень близко к ширине запрещенной зоны, E_g, возникающей в кристаллических металлокомплексах фталоцианинов [2].

Как уже отмечалось выше, характер темновой проводимости, измеряемой в эксперименте, определяется в основном примесными молекулами кислорода, которые для Co(II)EP являются акцепторными примесями. В свою очередь, молекулы аммиака являются достаточно сильными электронодонорами [1]. Поэтому, когда на центральный атом кобальта в молекуле Co(II)EP аксиально координируются молекулы кислорода и аммиака, происходит взаимная компенсация дырок и электронов. Тот результат, что энергия активации достигает значения, равного предполагаемой ширине запрещенной зоны, $E_a \approx E_g = 2$ эВ свидетельствует о том, что при концентрации аммиака 6000 ppm достигается полная компенсация акцепторных и донорных примесей, в результате чего пленки Co(II)EP ведут себя как собственные полупроводники.

При температурах $T < 360$ K угол наклона прямых $\sigma_d(1/T)$ с ростом концентрации аммиака уменьшается относительно аналогичных зависимостей для проводимости в атмосфере кислорода или аргона и достигает максимального значения при концентрации аммиака 6000 ppm (рис. 3 и 4). Если использовать выражение (1), то наибольшая энергия активации должна составлять значение ~0.72 эВ. Однако весьма вероятно, что в рассматриваемом диапазоне температур при концентрациях аммиака больших 1000 ppm пленки Co(II)EP ведут себя как почти компенсированные полупроводники. В полупроводнике n-типа такая ситуация реализуется, когда концентрация свободных электронов n много меньше разности концентраций доноров, N_d и акцепторов, N_a ($n \ll N_a$ и $n \ll N_d - N_a$). Тогда температурная зависимость проводимости пленок определяется выражением [11]:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT}. \qquad (4)$$

В этом случае энергия активации имеет значение не 0.72, а 0.36 эВ и определенное значение оказывается очень близким к энергии активации термически активированной прыжковой проводимости, измеренной на молекулярных нитях, образованных из молекул порфирина [9, 12].

Анализ фотопроводимости. При анализе температурных зависимостей фотопроводимости учитывался тот факт, что измеренная величина проводимости является суммой темновой проводимости, σ_d и фотопроводимости, σ_{ph}. Поскольку темновая проводимость дает наименьший вклад при низких температурах, анализ величин σ_{ph} производился только в диапазоне температур $300 \le T < 350$ K, в котором отношение $\sigma/\sigma_d > 50$. Кроме того, при вычислении энергий активации фотопроводимости в кислороде и аргоне использовалось выражение (1), а при добавлении аммиака в концентрациях, больших 1000 ppm, выражение (4).

Измеренные в этих условиях энергии активации фотопроводимости оказываются одинаковыми, независимо от наличия в камере аммиака и составляют $E_{aph} \approx 0.36$ эВ, т. е. как и в случае темновой проводимости в присутствии больших концентраций аммиака, фотоиндуцированный перенос заряда в пленках, в диапазоне температур $300 \le T < 350$ K, имеет термически активированный прыжковый характер.

Как показывают измерения, величина энергии активации фотопроводимости E_{aph} существенно ниже энергии активации темновой проводимости пленок, находящихся в атмосфере кислорода ($E_{ad} = 1.5 \pm 0.2$ эВ). Величину энергии активации темновой проводимости E_{ad} мы относим к энергии разрыва электроно-дырочной пары в комплексе $Co(II)EP^+$, O_2^-. Следовательно, соотношение энергий $E_{aph} < E_{ad}$ свидетельствует об изменении структуры активного комплекса, дающего заряды для фотопроводимости. Объяснение этого явления, возможно, связано с различными способами координации молекулы кислорода на молекуле Co(II)EP.

Отметим, что для использовавшихся в эксперименте источников света величина E_{aph} не зависит от длины волны излучения, инициирующего фотопроводимость. Следовательно, для каждой из использованных для возбуждения пленки Co(II)EP длин волн, по-видимому, реализуется одно и то же промежуточное состояние, ответственное за генерацию в ней свободных носителей заряда. При этом генерация такого промежуточного состояния происходит как на линиях, соответствующих области максимума поглощения металлокомплекса порфирина, так и вне этих областей.

В энергетической структуре порфиринов Co(II) уровни 3d-электронов расположены по

энергии вблизи π-орбиталей порфиринового макрокольца [2]. По этой причине, в случае фотовозбуждения порфиринового кольца в полосе Соре (переход $^1S_0 \longrightarrow {}^1S_2$) или в *Q*-полосе (переход $^1S_0 \longrightarrow {}^1S_1$) [13], энергия возбуждения частично будет передана на *d*-уровни Co(II). Соответственно, молекула кислорода, окисляющая молекулу кобальтсодержащего порфирина, взаимодействует с ионом Co(II), который находится не в основном, а в возбужденном состоянии. Тогда возможно предположить, что молекулы кислорода координируются с ионом Co(II) в пленках Co(II)EP, при освещении и в темноте двумя различными способами, в результате чего энергии диссоциации экситонов, образующихся в этих комплексах, различны. Предположительный канал окисления молекулы Co(II)EP в присутствии света может быть представлен следующей схемой:

$$\begin{aligned} &\text{Co(II)EP} + h\nu \longrightarrow \text{Co(II)EP}^* \longrightarrow \\ &\longrightarrow \text{Co(II)EP}^* + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Co(III)EP}^+, \quad \tilde{\text{O}}_2^-. \end{aligned} \qquad (5)$$

Символ $\tilde{\text{O}}_2^-$ в данном случае означает, что конфигурация связи Co–O_2, сформированной при освещении, отличается от конфигурации связи, сформированной в темноте. Величина $E_{aph} = 0.36$ эВ в этом случае характеризует энергию диссоциации экситона в комплексе Co(III)EP$^+$, $\tilde{\text{O}}_2^-$, в результате которой возникают заряды, способные создавать фототок.

Таким образом, из проведенного исследования следует, что темновая проводимость пленок Co(II)EP, находящихся в атмосфере кислорода, в основном определяется наличием на их поверхности адсорбированных молекул кислорода. В интервале температур $300 \le T < 460$ K темновая проводимость характеризуется единственным значением энергии активации, $E_a \sim 1.5$ эВ. Мы предполагаем, что величина энергии активации $E_a \sim 1.5$ эВ определяется энергией отрыва дырки от порфиринового кольца в комплексе Co(II)EP$^+$, O_2^-.

Фотовоздействие на пленки Co(II)EP светового излучения с длинами волн короче 450 нм приводит, возможно, к увеличению константы связывания молекул кислорода с молекулами металлокомплекса и, соответственно, к увеличению концентрации кислорода на поверхности пленок. Следствием увеличения концентрации кислорода является весьма значительный рост фотопроводимости, в результате которого соотношение величин фото- и темновой проводимостей может достигать значений $\sigma_{ph}/\sigma_d \sim 10^3$.

Фотопроводимость пленок Co(II)EP в интервалах температур $300\ \text{K} \le T < 350\ \text{K}$ и $350\ \text{K} \le T < 460\ \text{K}$ характеризуется различными значениями энергии активации. При температурах $T < 350$ K фотопроводимость пленок Co(II)EP имеет термически активированный прыжковый характер с энергией активации ~0.36 эВ. Такой же характер имеет как темновая, так и фотопроводимость пленок Co(II)EP, находящихся в газовых смесях (аргон–аммиак или кислород–аммиак) с большим (свыше 1000 ppm) содержанием аммиака.

Возрастание фотопроводимости пленок Co(II)EP при температуре ~20°C относительно темновой более чем на два порядка позволяет уменьшить предел обнаружения аммиака до ~4 ppm.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00686-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тарасевич В.Р., Радюшкина Е.В.* Электрохимия порфиринов. М.: Наука, 1989. 254 с.
2. *Симон Ж., Андре Ж.Ж.* Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1998. 341 с.
3. *Pankow J.W., Arbour C., Dobelet J.P. et al.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 8485.
4. *Mao H., Deng H., Li H. et al.* // J. Phochem. Photobiol. A Chem. 1998. V.114. P. 209.
5. *Rochford J., Chu D., Hagfeldt A., Gallopini E.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 15. P. 4655.
6. *Amico A.D., Natale C.D., Paolese R. et al.* // Sensors and Actuators B: Chemical. 2000. V. 65. P. 209.
7. *Akrajas, Salleh M. M., Yahaya M.* // Ibid. 2002. V. 85. P. 191.
8. *Гаськов А.М., Гольдштрах М.А., Дорофеев С.Г. и др.* // Сенсор. 2005. № 5. С. 13.
9. *Kang B. K., Aratani N., Lim J. K. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 412. P. 303.
10. *Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А.* Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л.: Химия, 1985. 528 с.
11. *Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г.* Физика полупроводников. М.: Наука, 1990. 688 с.
12. *Selzer Y., Cabassi M. A., Mayer T. S., Albara D. L.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 4052.
13. *Dolphin D. (ed.).* The Porphyrins. N. Y.: Academ. Press, 1978. V. 3. Part 3. P. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1966–1974

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64

ФЕРМЕНТ-ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЙ КОМПЛЕКС. ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УРЕАЗЫ С ПОЛИАЛЛИЛАМИНОМ

© 2009 г. С. А. Тихоненко, Е. А. Сабурова, Е. Н. Дурденко, Б. И. Сухоруков

Российская академия наук, Институт теоретической и экспериментальной биофизики, Пущино Московской области

E-mail: tsa83@rambler.ru

Поступила в редакцию 28.10.2008 г.

Изучено влияние разных типов неорганических моно- и дивалентных солей на механизм связывания катионного полиэлектролита – полиаллиламингидрохлорида (ПАА) – с олигомерным ферментом уреазой. Показано, что в растворе моновалентных солей NaCl, KCl NH_4Cl образование полиэлектролит-белковых комплексов имеет электростатическую природу, и соответствующее взаимодействие ослабевает с увеличением концентрации соли согласно классическому закону статистической физики, связывающему радиус Дебая с ионной силой раствора. В растворах дивалентных солей Na_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ эффективность образования полиэлектролит-белковых комплексов претерпевает скачок (резкая активация фермента) при низких концентрациях солей в узком интервале ~0.6–0.8 мМ, что не укладывается в рамки классической теории взаимодействия зарядов в растворах с разной ионной силой. Методом турбидиметрического титрования при разных концентрациях соли в указанном интервале концентраций обнаружена аномально высокая способность к агрегации комплекса именно для солей сульфатов и достаточно слабая для моновалентных солей – хлоридов. Сделан вывод, что указанные аномалии зависимости ферментативной активности комплекса от концентрации соли и способности его к агрегации связаны с образованием прочных связей ПАА с дивалентным анионом SO_4^{2-}, вероятность которого резко повышается, когда концентрация аниона в растворе достигает соотношения 1:2 к числу положительно заряженных мономеров ПАА.

Изучение свойств полиэлектролит-белковых комплексов (ПБК) служит для понимания функциональной роли эндогенных полиэлектролитов. В качестве модельных систем ПБК используются при изучении взаимодействия белков с мембранами, с клеточными стенками, с внутриклеточными ДНК и РНК, а также в системе антиген–антитело. Кроме того, исследование полиэлектролит-белковых комплексов помогает понять механизм катализа, в ряде случаев, достаточно сложный для отдельных ферментов.

Так, в кровеносном русле отрицательно заряженный сульфатированный полисахарид гепарин образует с тромбогенными белками и гормонами комплексы, обладающие антикоагулянтным и неферментным фибринолитическим действием [1]. Положительно заряженный полиэлектролит пептидной природы изменяет [2] способность к адгезии эритроцитов.

Изучение влияния солевого состава среды на функциональные особенности ферментов в комплексе с полиэлектролитами может позволить решать проблемы, связанные с возможностью регуляции биологических процессов в живых организмах. Сродство ферментов к этим полизаряженным компонентам клетки независимо от их агрегатного состояния зависит от присутствия моно- и дивалентных ионов, находящихся в составе любого компартмента живой клетки. Кроме того, катионы моно- и дивалентных солей влияют не только на сродство ферментов к полиэлектролитам, но и на их собственную каталитическую активность [3, 4]. Известно, что катионы моно- и дивалентных солей ингибируют уреалитическую функцию уреазы, но результаты исследования механизма ингибирования остаются противоречивыми. Так, авторы [5] считают, что катионы Na^+ и K^+ ингибируют уреазу по конкурентному с субстратом механизму. Существует другое мнение, согласно которому, ионы Li^+, Na^+ и K^+, независимо от вида аниона, проявляют в основном неконкурентный тип ингибирования, при этом константа Михаэлиса для мочевины даже слегка снижается в присутствии катиона K^+ при концентрации ацетата и хлорида калия 0.25 М [6]. Еще менее изучено влияние соли на характер взаимодействия уреазы с полиэлектролитами.

Уреаза – гомогексамер с двумя атомами никеля в каждом активном центре и молекулярной массой ~540 кД. Несмотря на то, что уреаза – фермент, детально изученный в разных агрегатных состояниях – в растворе и в кристалле, сово-

купностью большого числа методов – спектральных [7], кинетических [8] и, наконец, рентгеноструктурных с высоким разрешением (бактериальная уреаза) [9.10], остаются важные нерешенные вопросы, касающиеся функционирования его в комплексе с высокомолекулярными компонентами клетки. Отсюда понятно большое значение изучения условий образования и свойств комплексов уреазы с полиэлектролитами, в той или иной степени моделирующими структурные компоненты клеток.

К настоящему моменту детально изучены для некоторых ферментов очень важные характеристики – константы сродства их с полиэлектролитами [11–13], однако очень мало данных о влиянии комплексообразования на ферментативные и конформационные свойства самого фермента. Настоящая работа посвящена изучению влияния неорганических солей на механизм образования комплекса уреазы с катионным полиэлектролитом – полиаллиламином (ПАА), на функциональные свойства уреазы в комплексе, а также влияния солей на растворимость комплекса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Уреазу (Jack bean, *Canavalia ensiformis*, EC.3.5.1.5,) использовали фирмы "Fluka", № 94285 с активностью 97.0 U/mg; полистиролсульфонат натрия (ПСС, 70 кДа), полидиаллилдиметиламмонийхлорид (ПДАДМАХ, 70 кДа) и полиаллиламин (ПАА, 70 кДа) – фирмы "Aldrich" (Germany); декстрансульфат (ДС, 10 кДа) и этилендиаминтетрауксусную кислоту (EDTA) – фирмы "Sigma" (Germany).

Концентрацию уреазы в растворенном состоянии определяли спектрофотометрически, используя коэффициент экстинкции: $\varepsilon_{280\,нм}^{1\,мг/мл} = 0.62$ для уреазы, рассчитанный по аминокислотной последовательности, полученной из банка "SwissProt" [http://www.ncbi.nlm.nih.gov/] с использованием программы "Swiss-model" (www.expasy.org/swiss-mod/swiss-model.html).

Активность уреазы определяли по расщеплению мочевины, используя pH-чувствительный краситель – бромкрезол фиолетовый [14]. Реакционная смесь содержала: необходимое количество мочевины, полиэлектролитов, 0.030 мМ бромкрезола при 20°C. К 2 мл такого раствора добавляли 20 мкл раствора уреазы и далее регистрировали кинетику по изменению оптического поглощения красителя при 588 нм. В тех случаях, когда активность уреазы с ростом концентрации соли становилась настолько высокой, что измерение наклона не представлялось возможным, комплекс уреазы с ПАА разбавляли в 5 раз, и далее данные приводили к одинаковой концентрации.

Для определения активности уреазы все растворы белка, полиэлектролитов, мочевины и красителя предварительно дотитровывали концентрированным раствором NaOH до pH 6.2 с точностью ±0.05 ед pH. Активность уреазы регистрировали по изменению оптической плотности в полосе поглощения красителя на спектрофотометре Specord M-40 ("Carl Zeiss", ГДР). Все спектроскопические измерения растворов уреазы с полиэлектролитами и выполняли при 20°C, в воде (pH 6.2) в кюветах с циркулирующим водяным охлаждением и контролем температуры в кювете после смешивания с полиэлектролитом, за исключением экспериментов, где особо отмечено время регистрации.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Влияние солей на активность уреазы в комплексе с полиэлектролитом. Ранее мы показали, что активность уреазы падает в присутствии катионного полиэлектролита – полиаллиламингидрохлорида (ПАА) – при достаточно низкой его концентрации ~0.5 мкг/мл, (уреазы также 0.5 мкг/мл) [15]. Для того чтобы понять, в чем особенность механизма ингибиторного действия ПАА на ферментативную активность уреазы по сравнению с действием других катионных полиэлектролитов мы исследовали влияние различных неорганических солей на активность уреазы в комплексе с ПАА. На рис. 1 представлены кинетические кривые расщепления мочевины уреазой в комплексе с ПАА при разных концентрациях моно- и дивалентных солей. Такие кривые регистрировали в широком диапазоне концентраций соли (0–4 М) с малыми интервалами изменения ее концентрации. На рис. 1 приведены только некоторые наиболее характерные кривые. Особенностью кинетических кривых гидролиза мочевины уреазой в присутствии ПАА для всех исследованных солей (рис. 1) являются: 1) это лаг-период τ, который зависит от концентрации солей, исчезая по мере роста их концентрации; 2) дальнейший рост оптической плотности (т.е. концентрации продукта), следуемый за лаг-периодом, происходит линейно со временем.

Как видно из рис. 1, различия между солями сульфатов и хлоридов состоят в следующем. Во-первых, величина $\Delta D_{t=0}$, для сульфатов значительно больше и в отличие от хлоридов зависит от концентрации соли. Во-вторых, уменьшение лаг-периода с ростом концентрации сульфатов и последующий рост активности уреазы происходят при концентрации сульфатов на порядок меньшей, чем для хлоридов. Различия же между катионами Na^+ и NH_4^+ обнаруживаются в основном при больших концентрациях этих катионов >60 мМ, (см. рис. 2).

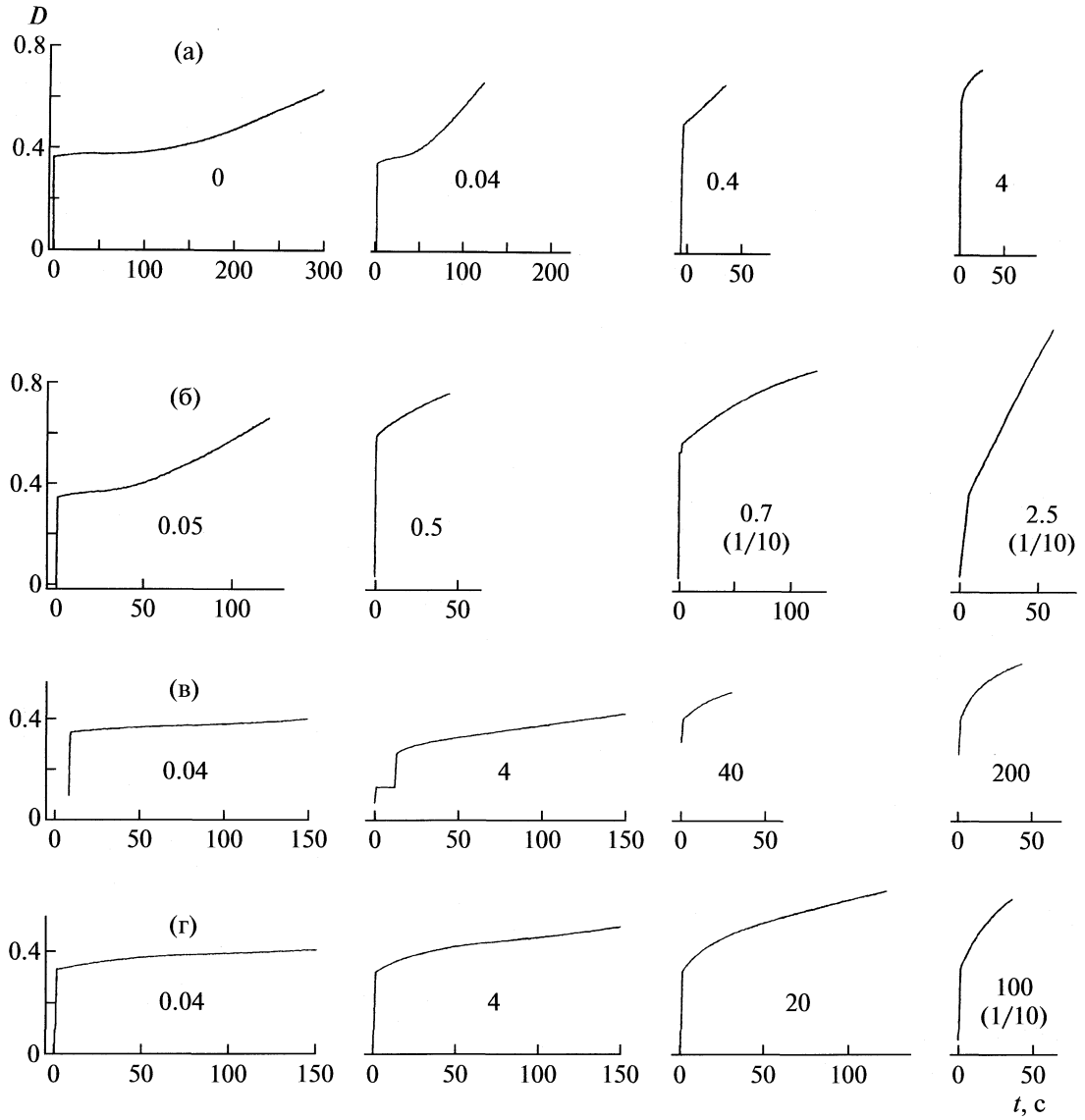


Рис. 1. Кинетические кривые гидролиза мочевины уреазой в комплексе с полиэлектролитом при разных концентрациях солей: а – $(NH_4)_2SO_4$, б – Na_2SO_4, в – NH_4Cl, г – NaCl. Цифры у кривых обозначают концентрацию соответствующей соли, мМ. Обозначение в скобках (1/10) означает, что комплекс разбавлен в 10 раз ввиду очень высокой активности фермента. Уреаза 5 мкг/мл, ПАА 75 мкг/мл, мочевина 125 мМ, бромкрезол 30 мкМ, pH 6.2.

Наличие лаг-периода на кинетических кривых, мы полагаем, связано с тем, что продуктом реакции в процессе расщепления мочевины является катион NH_4^+, концентрация которого по мере расщепления мочевины растет. Действительно, добавление в реакционный раствор небольших количеств NH_4^+ в виде хлорида или сульфата аммония перед началом реакции снимает лаг-период (рис. 1) и увеличивает скорость реакции. Отметим, что добавление в реакционный раствор хлорида или сульфата натрия также приводит к исчезновению лаг-периода и увеличению скорости реакции. По всей видимости, лаг-период, т.е. активация фермента по мере образования продукта реакции в этой системе, связан с неспецифическим влиянием соли на сродство ПАА к ферменту.

Из рис. 1 видно, что добавление солей убирает лаг-период и повышает активность фермента, но в разных областях концентраций для сульфатов и хлоридов. Так, добавления небольшого количества хлористого аммония (4 мМ) в реакционную смесь, а для сульфатов в 10 раз меньших (0.2 мМ) достаточно для того, чтобы лаг-период исчез. Различия между солями сульфатов и хлоридов проявляются также в характере зависимости активности уреазы в комплексе с ПАА от концентрации соли.

На рис. 2 показана зависимость активности уреазы в комплексе с ПАА от концентрации раз-

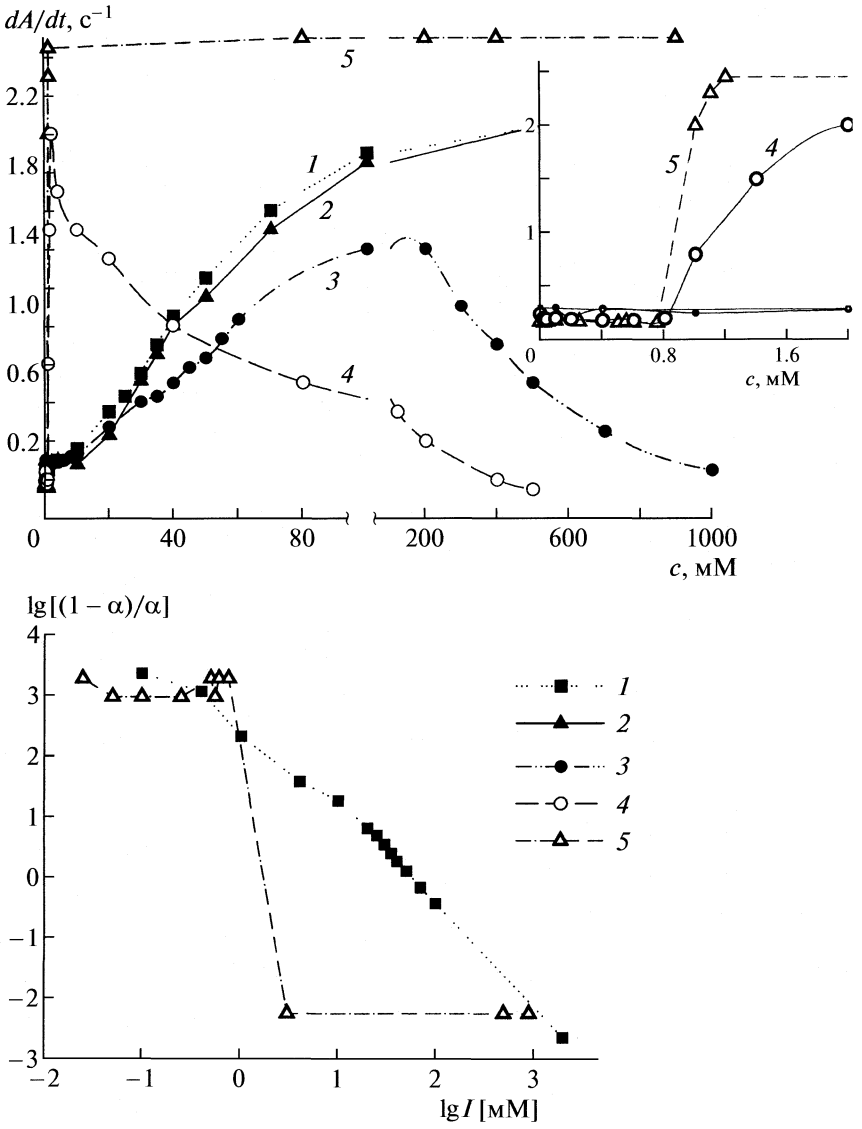


Рис. 2. Зависимость активности (A) уреазы в комплексе с ПАА от концентрации (c) солей (*1* – KCl, *2* – NaCl, *3* – NH_4Cl, *4* – $(NH_4)_2SO_4$, *5* – Na_2SO_4 и их логарифмические метаморфозы (α – отношение активности фермента при заданной концентрации соли к активности фермента в отсутствие соли, I - ионная сила). Активность уреазы определяли как наклон кривой на линейном участке, следующем за лаг-периодом. Уреаза в комплексе 5 мкг/мл, ПАА 75 мкг/мл, бромкрезол 30 мкМ, мочевина 125 мМ, pH 6.2.

ных моно- и дивалентных солей, вычисленная из кривых рис. 1. Активность уреазы при данной концентрации соли определяли как наклон кривой на линейном участке, следующем за лаг-периодом, на кинетических кривых. Значения первых производных на этих участках, измеренных при разных концентрациях соли, приведены на рис. 2. Анализ этих кривых показывает, что для разных солей они различаются не только по положению максимума, но и по виду функции, описывающей начальный рост активности фермента. Если для моновалентных солей активность фермента растет монотонно (кривые *1*–*3*), и может быть описана функцией электростатического экранирования (в предположении о больцмановском распределении энергии по состояниям [16]), т.е. зависимостью от $I^{1/2}$, где I – ионная сила, то для дивалентных солей (сульфатов) рост активности происходит скачкообразно, т.е. функция имеет очень резкий подъем при определенной концентрации сульфатов.

Так, в узком интервале концентраций солей (от 0.6 до 1.0 мМ) активность комплекса в растворе солей сульфатов увеличивается в 10 раз и достигает максимума. Иными словами, рост активности фермента в комплексе с полиэлектролитом в растворах хлоридов и сульфатов представляет два разных типа зависимости от концентрации

Таблица 1. Концентрации солей при 50%-ной активации свободной уреазы и в комплексе с ПАА (c_{ac}, мМ) (низкие концентрации соли) и при 50%-ном ингибировании высокими концентрациями соли (c_I, мМ); pH 6.2

Соль	c_{ac}	c_I	c_{ac}	c_I
	Уреаза		Комплекс	
$(NH_4)_2SO_4$	–	30 ± 5	1.2 ± 0.2	39 ± 5
NH_4Cl	–	280 ± 30	40 ± 7	350 ± 30
Na_2SO_4	30 ± 7	–	0.7 ± 0.1	–
KCl	100 ± 15	1700 ± 200	40 ± 8	1200
NaCl	100 ± 15	1600 ± 200	40 ± 8	1200

Примечание. За 100% принята активность свободной уреазы без полиэлектролита и солей.

соли, которые обусловлены двумя разными процессами. Значения концентраций солей, при которых активность уреазы в комплексе с ПАА возросла на 50% от ее значения для свободного фермента, приведены в табл. 1. Из табл. 1 и рис. 2 видно, что скачок активности фермента в комплексе происходит при значительно более низкой концентрации соли для сульфатов, чем для хлоридов, а именно в 100 раз более низких. Такие большие различия в концентрациях солей, при которых происходит рост активности фермента, также свидетельствуют о том, что данный процесс не зависит от ионной силы раствора.

Дальнейшее повышение концентрации соли приводит снова к падению активности уреазы в комплексе с ПАА, особенно существенное для солей аммония. Значения концентраций солей, при которых активность уреазы упала на 50%, приведены также в таблице 1. Как видно из табл. 1, активность уреазы в комплексе с ПАА в присутствии хлорида аммония упала на 50% при концентрации соли, равной 350 мМ, а для сульфата аммония – при еще более низкой концентрации (39 мМ). В присутствии высоких концентраций солей натрия и калия активность уреазы в комплексе с ПАА также снижается, но значительно более медленно, чем в присутствии солей аммония. Так, 50% падения активности уреазы в присутствии солей натрия и калия происходит при их концентрации ~1200 мМ.

Следует отметить, что активность свободной уреазы, т.е. в отсутствие полиэлектролита, также возрастала в присутствии моновалентных солей, однако в отличие от комплекса не более, чем в 3 раза (рис. 3). Как видно из рис. 3, падение активности при высоких концентрациях соли наблюдается также и для свободного фермента, причем достаточно сильное в присутствии солей аммония и значительно более слабое для остальных солей. Как видно из табл. 1, ингибирование фермента хлоридом и сульфатом аммония наступает значительно раньше, чем хлоридом и сульфатом натрия, а также хлоридом калия. Из этих данных следует, что основным ингибитором уреазы является катион аммония, так как 50%-ное ингибирование как свободной уреазы, так и уреазы в комплексе с ПАА наступает при одних и тех же концентрациях ионов аммония. Иными словами, катион NH_4^+ является в 10 раз более сильным ин-

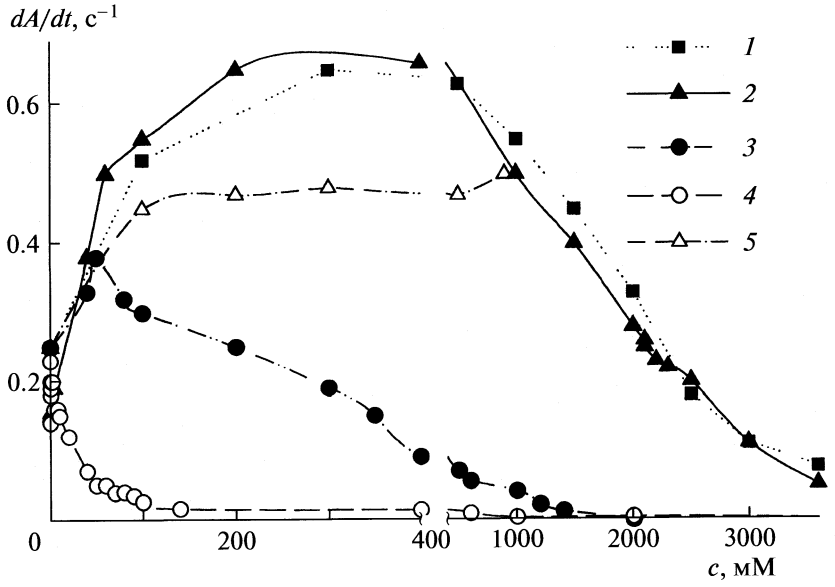


Рис. 3. Зависимости активности уреазы в свободном состоянии (без ПАА) от концентрации соли. Активность уреазы определяли как наклон кривой на линейном участке: уреаза 0.5 мкг/мл, бромкрезол 30 мкМ, мочевина 125 мМ, pH 6.2, *1*–*5* – см. рис. 2.

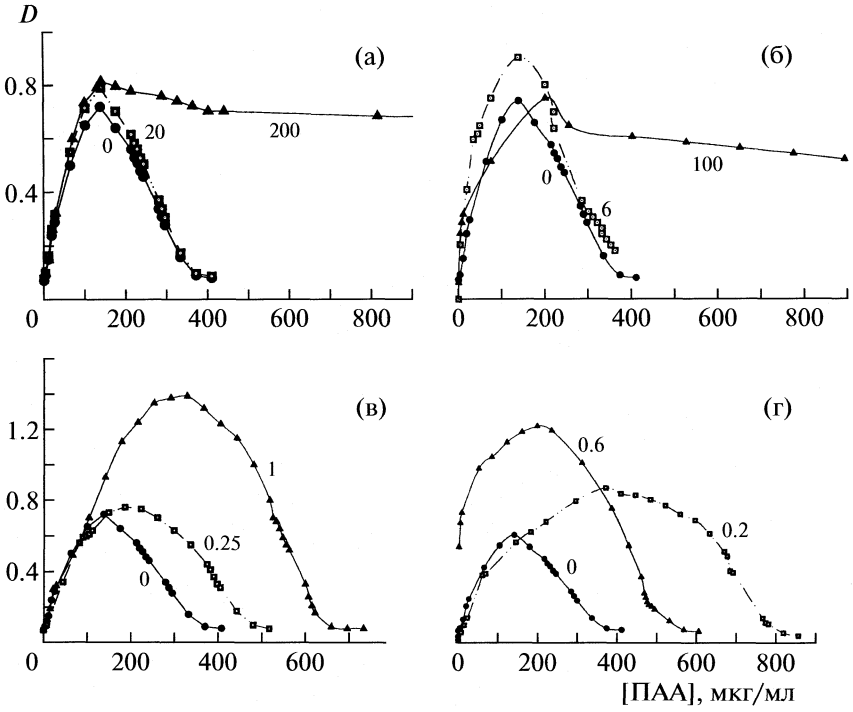


Рис. 4. Турбидиметрические кривые титрования уреазы полиэлектролитом (ПАА), измеренные по увеличению оптического поглощения при 400 нм. Уреаза 1мг/мл в присутствии NaCl (а), NH_4Cl (б), Na_2SO_4 (в) и $(NH_4)_2SO_4$ (г). Цифры у кривых – концентрация соли, мМ.

гибитором, чем Na^+ и K^+. Таким образом, ингибирование продуктом реакции происходит при одних и тех же концентрациях солей независимо от того, находится ли фермент в свободном состоянии, или в комплексе с полиэлектролитом.

Эксперименты, результаты которых представлены на рис. 1, были проведены в условиях насыщения фермента по субстрату – мочевине (125 мМ) в точке pH 6.2, близкой к изоэлектрической точке уреазы (pI = 5.99). Ранее мы показали, что кинетические кривые гидролиза мочевины уреазой как свободной, так и в комплексе с ПАА подчиняются уравнению Михаэлиса с K_M(ПАА) = 6.5 мМ, при этом для свободного фермента K_M = 2.7 мМ. Отметим, что для свободного фермента кинетические кривые имеют только линейный участок без лаг-периода с наклоном, значительно превышающим соответствующую величину для комплекса с полиэлектролитом: V_{max}(без ПАА) = $24V_{max}$ (при [ПАА] = 75 мкг/мл) [14]. Таким образом, присутствие ПАА в реакционной смеси незначительно уменьшает сродство уреазы к мочевине, но сильно снижает максимальную скорость реакции. По всей видимости, ингибирование уреазы солями аммония не связано с присутствием полиэлектролита, а является обратимым неконкурентным ингибированием фермента продуктом (NH_4^+). В пользу этого заключения свидетельствуют одинаковые значения констант ингибирования C_I для солей, полученные как для свободного фермента, так и для комплекса уреазы с ПАА.

Турбидиметрическое титрование уреазы полиэлектролитом. Для того чтобы охарактеризовать влияние солей на способность фермента образовывать комплекс с полиэлектролитом, мы использовали метод турбидиметрии при титровании уреазы полиаллиламином. На рис. 4 приведены кривые турбидиметрического титрования уреазы полиэлектролитом в присутствии моновалентных солей NaCl и NH_4Cl, а также двух дивалентных солей Na_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$. Концентрации солей, при которых исследовали образование комплекса фермента с полиэлектролитом, выбраны из следующих соображений. При изучении зависимости ферментативной активности уреазы в комплексе с ПАА от концентрации соли (рис. 2) были выделены две особо значимые области: первая – очень малые концентрации соли, где активность уреазы в комплексе была низкой, и вторая – резкое возрастание активности (для сульфатов 0.5–0.7 мМ, а для хлоридов 60–100 мМ соли). Для того, чтобы иметь представление о свойствах комплекса уреазы с ПАА в обоих состояниях, т.е. в условиях, когда активность фермента низкая (низкие концентрации соли) и в условиях, когда активность фермента высокая (более высокие концентрации соли), для турбидиметрических исследований были выбраны соответственно по две концентрации каждой соли.

Таблица 2. Концентрация полиаллиламина ($c_{ПАА}$, мкг/мл) при которой комплекс уреазы с ПАА становится растворимым в присутствии разных солей при турбидиметрическом титровании (концентрация уреазы 1 мг/мл)

Соль	c, мМ	$c_{ПАА}$	f
–	–	100–200	1–1.5
NaCl	20	100–200	1–1.5
NH_4Cl	6	120–200	1–1.5
$(NH_4)_2SO_4$	0.6	450–650	3–4
Na_2SO_4	1	450–650	3–4

Обозначение: f – число молекул ПАА, приходящееся на одну молекулу уреазы, рассчитанное из значений $c_{ПАА}$.

Как видно из рис. 4, кривые турбидиметрического титрования уреазы полиэлектролитом принципиально отличаются для сульфатов и хлоридов. При концентрации NaCl, равной 20 мМ, т.е. когда комплекс ПАА с уреазой практически неактивен, кривые турбидиметрического титрования не отличаются от кривых для комплекса в отсутствие соли. Аналогичная ситуация имеет место и при изучении агрегации в присутствии NH_4Cl. При концентрациях соли, при которых активность уреазы в комплексе возросла в ~10 раз – (200 мМ для NaCl и 100 мМ для NH_4Cl, (рис. 2), турбидиметрические кривые не дают растворимого комплекса вплоть до концентраций ПАА 1000 и 2000 мМ. Значения концентраций полиэлектролита, при которых комплекс уреазы с ПАА становится растворимым (т.е. раствор становится прозрачным), мы обозначили как $c_{ПАА}$. Как видно из рис. 4, $c_{ПАА}$ = 150–200 (±20) мкг/мл как в отсутствие соли, так и в присутствии 20 мМ NaCl. При 200 мМ NaCl комплекс агрегирует, несмотря на высокое соотношение полиэлектролит/белок. Аналогичным образом агрегация комплекса происходит в растворе другой моновалентной соли NH_4Cl: $c_{ПАА} = 190 \pm 10$ мкг/мл как без соли, так и в присутствии 6 мМ NH_4Cl.

Совершенно по-иному ведут себя турбидиметрические кривые в присутствии дивалентных солей – сульфатов: агрегационная способность полиэлектролит-белкового комплекса значительно увеличена. Это следует из увеличения мутности (амплитуды поглощения света) и роста соотношения полиэлектролит/белок (кривые сдвинуты вправо, в сторону более высоких концентраций полиэлектролита). Такой рост агрегационной способности полиэлектролит-белкового комплекса происходит, начиная уже с очень низких концентраций солей сульфатов– (0.25 и 1 мМ). Такое влияние соли на турбидиметрические кривые наблюдается в присутствии как Na_2SO_4, так и $(NH_4)_2SO_4$ (см. табл. 2). В пересчете на ионную силу значительное увеличение $c_{ПАА}$ происходит уже при ионной силе значительно ниже (в 30 раз более низкой), чем для моновалентных солей NaCl и NH_4Cl. В табл. 2 приведены значения концентрации полиэлектролита $c_{ПАА}$, при которых комплекс уреазы с ПАА становится растворимым в присутствии разных солей при разных их концентрациях.

Как видно из табл. 2, в отсутствие соли комплекс становится растворимым при концентрации ПАА, при которой соотношение ПАА/белок ≥2 (при титровании 1 мг/мл уреазы (2×10^{-3} мМ) для этого необходимо 150–200 мкг/мл ПАА ($2–3 \times 10^{-3}$ мМ)). В присутствии всех исследованных нами солей, и особенно сульфатов, растворение комплекса происходит при концентрациях ПАА более высоких, чем без солей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение влияния одно- и двух валентных солей на кинетические характеристики уреазы в комплексе с полиэлектролитом (рис. 1 и 2) показало немонотонную зависимость активности уреазы от концентрации соли для всех изученных солей. По мере повышения концентрации соли активность уреазы достаточно быстро растет до своего максимального значения (низкие концентрации соли, для NaCl этот интервал 0–100 мМ) и далее постепенно падает с ростом концентрации соли (высокие концентрации соли, 500–3000 мМ для NaCl). Аналогичная колокообразная зависимость была получена и для других исследованных нами солей, с тем лишь различием, что максимум на кривых был при разных концентрациях соли и кривые имели разную крутизну (рис. 2).

Естественно, что рост активности фермента в комплексе с полиэлектролитом при повышении концентрации соли происходит вследствие экранирования зарядов противоионами как на полиэлектролите, так и на ферменте и соответственно ослабления взаимодействия между ними. Возникает вопрос, почему же тогда эта зависимость активности комплекса уреазы с ПАА от концентрации соли в случае сульфатов отклоняется от классической зависимости энергии электростатических взаимодействий от ионной силы, и какова природа столь кооперативного поведения. Наличие ионов соли в растворе влияет как на сродство фермента к полиэлектролиту при образовании комплекса, так и на сам процесс агрегации уже образованных комплексов.

Таким образом, изменение энергии Гельмгольца агрегации сформированных ПЭ-белковых комплексов $\Delta F(c)$ в растворе, в котором присутствуют свободный ПЭ, свободный белок и их комплекс, в зависимости от концентрации соли (c) можно представить в первом приближении как сумму двух членов:

$$\Delta F(c) = \Delta F_1(c) + \Delta F_2(c), \quad (1)$$

где $F_1(c)$ – вклад в энергию образования комплекса ПЭ с белком, $\Delta F_2(c)$ – вклад в энергию агрегации уже сформированных ПЭ-белковых комплексов.

Поскольку в растворе существует равновесие ПЭ-белкового комплекса со свободными ПЭ и белком, то увеличение концентрации соли будет влиять как на степень комплексообразования ($\Delta F_1(c)$), так и на способность его к агрегации ($\Delta F_2(c)$). И если электростатическая энергия притяжения ПЭ к белку падает с увеличением ионной силы и соответственно изменение энергии Гельмгольца образования комплекса положительно ($\Delta\Delta F_1(c) > 0$) в результате экранирования зарядов противоионами, то способность к агрегации комплекса, напротив, растет ($\Delta\Delta F_2(c) < 0$) вследствие уменьшения радиуса Дебая ($k^{-1} \sim I^{1/2}$ и соответственно увеличения вероятности сближения гидрофобных участков молекул между отдельными комплексами. Какой из этих процессов будет доминировать, т.е. какой вклад в энергию Гельмгольца агрегации будет бóльшим, можно увидеть из зависимости $\Delta F(c)$. Действительно, из турбидиметрических кривых титрования белка полиэлектролитом (рис. 4) видно, что добавление солей сульфатов с низкой концентрацией (0.2 и 0.6 мМ) увеличивает способность комплекса к агрегации: оптическое поглощение в максимуме кривой выше, и кривые сдвигаются в сторону более высоких концентраций ПЭ. При этом точка растворения комплекса $c_{ПАА}$ при 0.2 мМ Na_2SO_4 смещается от двух до трех молекул ПЭ на молекулу белка (табл. 2). Это означает, что соль затрудняет растворение комплекса белка с полиэлектролитом. Иными словами, для того, чтобы комплекс стал растворимым, необходимо, чтобы большее число молекул ПАА связалось с белком.

Что касается хлоридов, то растворимость комплекса мало меняется при концентрациях соли до 100–200 мМ, т.е. превышающих концентрацию сульфатов в 10 и в 100 раз. И только при концентрации NaCl в 1000 раз более высокой, чем сульфата аммония агрегация комплекса становится заметной. Это можно объяснить с позиции гидрофобной природы агрегации комплекса, как амфифильного по природе. Действительно, при высоких концентрациях моновалентных солей отрицательная составляющая $\Delta F_2(c)$ по абсолютной величине больше, чем положительная $\Delta F_1(c)$, и изменение энергии Гельмгольца агрегации для системы, состоящей из растворенных молекул полиэлектролита, белка и их комплексов, при увеличении концентрации соли отрицательно, и как результат агрегация усиливается. Из данных по турбидиметрическому титрованию видно, что даже столь малые концентрации Na_2SO_4 – (0.2, и 0.6 мМ), значительно увеличивают агрегацию комплекса. Если в отсутствие соли для того, чтобы комплекс стал растворимым, требуются две молекулы ПАА на одну молекулу белка, то при 0.6 мМ Na_2SO_4 для растворимости комплекса требуются 3–4 молекулы ПАА на одну молекулу уреазы.

Следует отметить, что такие низкие концентрации сульфата не могут заметным образом изменить гидрофобную составляющую энергии Гельмгольца, поскольку энергия Гельмгольца неполярной группы $-CH_2-$ при переходе из воды в 2М Na_2SO_4 увеличивается на 310 кал/моль [16]. Если исходить из классической модели высаливания неполярных групп, описываемой уравнением Сеченова $\lg[c_i/c_i(0)] = k_S c_S$, то согласно данным [18], константа высаливания $-CH_2$ группы – (k_S), для самой "высаливающей" соли равна 0.56 M^{-1} (Na_2SO_4), а для NaCl равна 0.17 M^{-1}. Это означает, что при увеличении концентрации солей сульфатов до 1 мМ энергия гидрофобных взаимодействий изменится всего лишь на 0.56×10^{-4}%, что практически не изменит экспериментально определяемое отношение $S_i(c)/S_i(0)$. Здесь $S_i(c)$–растворимость i-й группы в растворе, содержащем соль с концентрацией c.

Что касается вклада в энергию Геммгольца агрегации комплекса электростатической составляющей, то грубая оценка изменения энергии электростатического притяжения двух единичных зарядов в воде при изменении ионной силы, вызванной изменением концентрации Na_2SO_4 от 0 до 0.6 мМ дает ничтожно малые изменения. Эти результаты свидетельствуют в пользу того, что изменения агрегационной способности комплекса происходят благодаря еще одному эффекту, связанному, как мы полагаем, с образованием дополнительных связей между молекулами ПАА и дивалентными анионами сульфата.

Таким образом, как данные турбидиметрических измерений в растворах соли, так и измерение ферментативной активности комплекса, свидетельствуют в пользу образования множественных связей между амидными группами ПАА и дивалентными анионами сульфатов, особо существенных для изменения активности фермента в комплексе с ПАА в узком диапазоне концентрации ионов сульфата. Действительно, именно при концентрации сульфатов в диапазоне 0.6–1.0 мМ, активность фермента в комплексе с ПАА резко повышается (рис. 2). Следует отметить, что рост активности уреазы в комплексе с ПАА при концентрации его мономеров, равной 1180 мкМ, происходит при концентрации аниона SO_4^{2-}, равной 0.6 мМ (600 мкМ) ,т.е. при соотношении мономеров ПАА/SO_4^{2-}, равном 2/1. Возможно, резкое снижение ингибиторного действия ПАА вызвано образованием связи одного аниона сульфата, по крайней мере, с двумя аминами ПАА, что в результате должно привести к увеличению жесткости полимерной цепи ПАА и соот-

ветственно снижению способности его к связыванию в наиболее важных для катализа участках молекулы белка.

Как видно из результатов наших экспериментов, ПАА не различает анионы с одинаковыми зарядами, но отличающиеся по размеру или координационной геометрии. Ротационная подвижность основной цепи и подходящее расстояние между аминогруппами в боковой цепи ПАА позволяют образовывать связи с двухвалентными анионами, в частности с SO_4^{2-}. Амфифильная природа и способность к связыванию солей являются теми свойствами ПАА, которые наиболее важны для их роли в регуляции активности ферментов в комплексе с полиэлектролитом. Обнаруженный в работе механизм регуляции ферментативной активности ионами соли (не прямым взаимодействием фермента с ионами соли, а опосредованно, через полиэлектролит, нейтрализуя его ингибиторное действие), как мы полагаем, имеет большое значение для регуляции процессов в живой клетке. Поскольку полиэлектролиты выполняют в клетке множество функций, включая модуляцию ответа клеток на стресс, являются донорами низкомолекулярных компонентов для осморегуляции, противоионами для основных и кислых аминокислот и т.д., то взаимодействие их с ионами солей лежит в основе регуляции клеточного метаболизма в целом.

Отметим, что содержание ионов хлора и сульфатов в живых организмах (~100 и 0.5 мМ соответственно в плазме и в интерстициальной жидкости [19]) очень близко к тем значениям их концентраций, которые, как показано в наших экспериментах, снимают ингибирование уреазы полиэлектролитом. Полученные результаты имеют также большое прикладное значение. Они помогают находить оптимальные условия (pH, ионная сила, вид соли и классы полиэлектролитов), для формирования функционально активных микрокапсул, образованных послойной абсорбцией полиэлектролитов на сферолиты, содержащие фермент, для медико-диагностических и технологических целей.

СПИСОК ЛИТЕРАТРЫ

1. *Bernfield M., Gotte M., Park P.W. et al.* //Ann. Rev. Biochem. 1999. V. 68. P. 729.
2. *Himmel H.M., Pietsch M., Streller U. et al.* // Basic Res. Cardiol. 2002. V. 97(6). P. 434.
3. *Seyrek E., Dubin P.L., Tribet C., Gamble E.A.* // Biomacromolecules. 2003. V. 4. P. 273.
4. *Mulrooney S., Zakharian T., Schaller R.A., Hausinger R.P.* // Arch Biochem. Biophys. 2001. V. 394(2). P. 280.
5. *Cesareo S.D., Langton S.R.* //FEMS Microbiology Letters. 1992. V. 99. P. 15.
6. *Moncrief M.B., Hom L.G., Jabri E. et al.* //Protein Sci. 1995. V. 4(10). P. 2234.
7. *Bhowmick R., Jagannadham M.V.* //Protein J. 2006. V. 25(6). P. 399.
8. *Mulrooney S.* //Archiv. Biochem Biophys 2001. V. 394. P. 280.
9. *Pearson M.A., Park I.S., Schaller R.A. et al.* //Biochemistry. 2000. V. 39(29). P. 8575.
10. *Hausinger R.P., Karplus, P.A.* // Handbook of Metalloproteins/Ed. by K. Wieghardt, R. Huber, T.L. Poulos, A. Messerschmidt, West Sussex, UK: Wiley, 2001. P. 867–879.
11. *Kayitmazer A.B., Strand S.P., Tribet S.P. et al.* //Biomacromolecules. 2007. V. 8. P. 3568.
12. *Follmer C.* //Phytochemistry. 2008. V. 69(1). P. 18.
13. *Kaibara K., Okazaki T., Bohidar H.B., Dubin P.L.* //Biomacromolecules. 2000. V. 1. P. 100.
14. *Mobley H.L., Island M.D., Hausinger R.P.* //Microbiol. Rev. 1995. V. 59. P. 451.
15. *Тихоненко С.А., Сабурова Е.А., Дыбовская Ю.Н., Сухоруков Б.И.* //Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 3. С. 554.
16. *Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М.* Фейнмановские лекции по физике. М.: Мир, 1966. С. 146.
17. *Von-Hippel P.H., Hamabata A.* //J. Mechanochem. Cell Motic. 1973. V. 2. P. 127.
18. *Baldwin R.L.* //Biophys. J. 1996. V. 71. P. 2056.
19. *Мусил Я., Новакова О., Кунц К.* Современная биохимия в схемах. М.: Мир, 1984. С. 174.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1975–1979

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 542.8

О МЕХАНИЗМЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СВЕЧЕНИЯ И ЭЛЕКТРИЗАЦИИ ПРИ ТЕЧЕНИИ ЖИДКОСТЕЙ В УЗКОМ КАНАЛЕ

© 2009 г. М. А. Маргулис*, В. Н. Пильгунов**

*ГНЦ РФ ФГУП "Акустический институт им. акад. Н.Н. Андреева", Москва

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

E-mail: margulis@akin.ru; margulisma@mail.ru

Поступила в редакцию 07.04.2008 г.

Исследован механизм эффектов, возникающих при работе дросселирующего устройства гидродинамической установки: локализованного в микроскопическом тороидальном объеме свечения в видимой области и электрических импульсов при протекании диэлектрической жидкости через тонкое проходное отверстие. Получены уравнения для тока заряжения и тока проводимости. Рассчитаны стационарный электрический заряд, потенциал и напряженность на внутренней поверхности проходного сечения. Теоретически показано, что возникновение свечения наиболее вероятно при электрическом пробое в кавитационных пузырьках в начальном сечении потока внутри проходного отверстия. Установлено, что электрический заряд образуется не только при возникновении гидродинамической кавитации, но и при работе ламинарного дросселирующего устройства, когда в жидкости вообще не развивается кавитация; в этом случае также применим электрокинетический механизм. Экспериментально показано, что электрический заряд образуется в дросселирующем устройстве, изготовленном не только из пластмассы, но и из металла. Получено согласие предложенного механизма эмиссии света и возникновения электрического заряда с экспериментальными результатами.

В работе [1] обнаружено локализованное в микроскопическом тороидальном объеме свечение в видимой области, которое возникает при работе дросселирующего устройства гидродинамической установки. Обнаружено также возникновение электрических импульсов при протекании диэлектрической жидкости через тонкое проходное отверстие, причем электрический потенциал возникает задолго до появления кавитации и свечения. Зарегистрированный электрический сигнал является высокочастотным, он не может быть синхронизирован, и отдельные пики могут достигать 1000 мВ и более.

Свечение из неподвижного малого объема (тороидальной области общим объемом менее 0.08 мм^3) оказалось достаточно интенсивным, и его можно было наблюдать неадаптированным к темноте глазом в незатемненной комнате. С учетом этого и того обстоятельства, что обнаруженный эффект получен с помощью достаточно простой гидродинамической установки, он может оказаться уникальным объектом для всестороннего исследования. В [1] предложена качественная модель, объясняющая возникновение свечения и электрических импульсов в результате осуществления электрокинетических процессов. Детали экспериментальной методики приводятся в [1]. В настоящей работе на основе предложенной модели проведено дальнейшее теоретическое исследование механизма возникновения свечения и электрических импульсов в высокоскоростных потоках жидкости.

В [1] свечение наблюдалось в *начальной* области узкого канала дросселирующего устройства диаметром 1 мм, где была максимальная скорость потока и, следовательно, пониженное давление, но оно отсутствовало в области, куда перемещаются и где сжимаются (или даже "схлопываются") кавитационные пузырьки (рис. 2 работы [1]). Поэтому невозможно объяснить полученные экспериментальные результаты в рамках тепловой теории кавитации [2] (согласно которой, свечение возникает при схлопывании кавитационного пузырька) или каких-либо ее модификаций и необходимо привлекать иные представления, связанные, по нашему мнению, с решающей ролью электрокинетических явлений [1].

Авторы [3] для обоснования механизма возникновения свечения при течении жидкости в узких каналах привлекли уравнения электрогидродинамики, включающие уравнения непрерывности, диффузии, уравнение Пуассона и уравнение сохранения суммарного заряда. Они рассмотрели "стационарное ламинарное течение жидкости в плоском полубесконечном канале, стенки которого находятся под одинаковым постоянным электрическим потенциалом" и предположили, что "свободные электроны появляются в жидкости вследствие холодной автоэлектронной эмиссии из стенок канала в сильных индуцированных

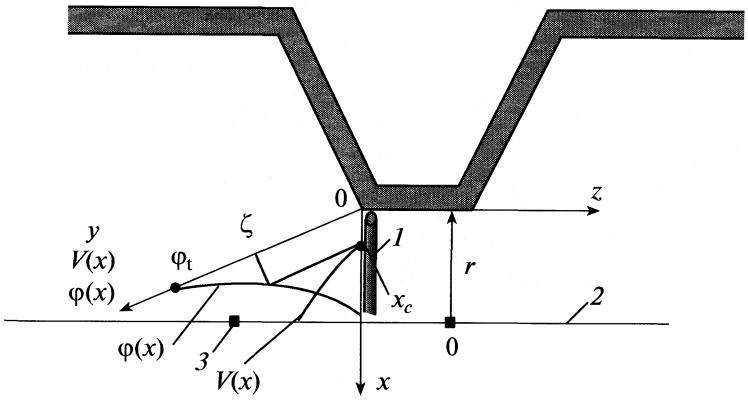


Схема дроссельного устройства в разрезе, поясняющая возникновение свечения, а также образование поверхностного потенциала и распределение скоростей потока в проходном сечении; *1* – светящийся тор, *2* – струна в изолирующей оболочке, *3* – сканирующая метка.

электрических полях". Однако авторы не отвечают на вопрос, откуда берутся эти "сильные электрические поля".

Источником светового излучения, по их мнению, является рекомбинация отрицательных ионов, образовавшихся при прилипании электронов к молекулам жидкости с большой энергией электронного сродства. Процесс прилипания может сопровождаться фоторекомбинационным высвечиванием. Но разделение зарядов в тонком электродиффузионном пограничном слое не может генерировать сильные электрические поля, вызывающие автоэлектронную эмиссию из стенки полимера (например, полиметилметакрилата). При проведении расчетов авторы вообще не учитывали ряд параметров, характеризующих рассматриваемое явление: например, давление для прокачки жидкости, ее вязкость и т.д., хотя наши эксперименты показывают такую зависимость.

Согласно численным расчетам [3], электрический потенциал жидкости в начальном сечении равен нулю и достигает максимальной величины в конце канала, что противоречит нашим экспериментальным данным: в начальном сечении свечение и потенциал максимальны, а в конце канала свечение вообще отсутствует и электрический потенциал минимален. Можно привести множество примеров, где создаются благоприятные условия для прилипания электронов, когда углеводород подвергается действию потока электронов (например, действие ионизирующих излучений, электролиз и т.д.), но никакого свечения при этом не наблюдалось. Последние наши эксперименты показали, что электрические заряды образуются при использовании не только пластмассового дросселя, но и металлического дроссельного устройства, для которого нельзя предположить возникновения автоэлектронной эмиссии. Таким образом, предложенная в работе [3] модель для объяснения механизма возникновения свечения, по многим причинам ошибочна.

При движении жидкости с большой скоростью через впускную камеру диаметром 6 мм перед входным сечением проходного отверстия дроссельного устройства диаметром 1 мм происходит понижение давления, осуществляется отрыв потока [4] от входной кромки проходного отверстия, и под некоторым углом к нему могут возникать поверхность раздела и присоединенная кавитация. На внутренней поверхности проходного отверстия в жидкости образуется двойной электрический слой вследствие двух эффектов: ориентационного и примесного. При ориентационном механизме молекулы, имеющие ненулевой дипольный момент, располагаются на поверхности раздела фаз преимущественно одним концом в сторону жидкой фазы. Примесный механизм обусловлен тем, что некоторые ионы примеси адсорбируются преимущественно вблизи поверхности раздела. Ионы примесей, которые присутствуют в столь ничтожном количестве ($\sim 10^8$ см$^{-3}$), что практически не влияют на физико-химические свойства растворителя, но, тем не менее, они активно участвуют в образовании двойного электрического слоя и, следовательно, в формировании поверхностного заряда [5]. Как известно, образование двойного электрического слоя на поверхности раздела фаз является общим свойством жидкостей.

Твердая поверхность раздела имеет электрический потенциал, равный термодинамическому $\varphi_т$ (рисунок). Можно условно выделить близкую к поверхности плотную часть двойного электрического слоя толщиной порядка нескольких диаметров молекулы жидкости и более удаленную диффузную часть [6], где адсорбционными силами можно пренебречь, и ионы могут свободно перемещаться в жидкости (рисунок). Рассмотрим движение жидкости в системе координат, когда

ось x направлена нормально к поверхности проходного сечения в сторону жидкости, ось z параллельна направлению движения жидкости, ось y параллельна касательной к проходному сечению дроссельного устройства. При $x < x_c$ (x_c – граница скольжения) заряды могут перемещаться только вместе с поверхностным слоем. Именно они образуют на поверхности раздела жидкости с твердым телом после "смывания" диффузного слоя *нескомпенсированный электрический заряд* на внутренней поверхности проходного отверстия. Такой же нескомпенсированный заряд противоположного знака естественно присутствует в жидкости. Потенциал в жидкости на расстоянии x_c от поверхности раздела фаз (рисунок) обычно называется электрокинетическим (дзета-потенциалом ζ).

Учитывая, что координата границы скольжения $x_c \ll r$, поверхность раздела фаз можно рассматривать как плоскую, и распределение плотности заряда ρ_{el} в жидкости можно с высокой точностью описывать одномерным уравнением Пуассона:

$$\rho_{el} = -\varepsilon\varepsilon_0(\partial^2\varphi/\partial x^2), \qquad (1)$$

где φ – электрический потенциал, ε – диэлектрическая проницаемость жидкости, ε_0 – диэлектрическая постоянная. Распределение скорости потока в ньютоновской жидкости у внутренней поверхности проходного отверстия описывается формулой:

$$v(x) = F_N(x - x_c)/2\pi rl\mu, \qquad (2)$$

где $F_N(x)$ – ньютоновская сила, возникающая вследствие движения слоев вязкой жидкости со скоростью $v(x)$; r и l – радиус и длина проходного отверстия соответственно, μ – вязкость. Вблизи твердой поверхности при $x \sim x_c$ поток жидкости можно рассматривать как ламинарный; при этом $dv/dx = \text{const}$, и сила F_N постоянна. Количество электричества, переносимое в единицу времени, (ток заряжения поверхности раздела фаз) можно представить в виде:

$$I = \int\int_{(S)} v(x)\rho_{el}(x)dxdy, \qquad (3)$$

где S – площадь сечения потока жидкости. Учитывая, что $\rho_{el}(x)$ и $v(x)$ выражаются формулами (1), (2), получаем для тока заряжения внутренней стенки проходного отверстия следующее выражение [7, 8]:

$$I = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0 F_N}{2\pi rl\mu}\oint_{0..2\pi r} dy\int_{x_c}^{\infty} x\frac{d^2\varphi}{dx^2}dx = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 F_N\zeta}{\mu l}. \qquad (4)$$

При последнем преобразовании мы учли, что интеграл в пределах от x_c до ∞ соответствует электрокинетическому дзета-потенциалу ζ (разумеется, в данном случае верхний предел интегрирования – радиус проходного отверстия r). В условиях проводимых нами экспериментов для потока жидкости, "смывающего" диффузную часть двойного электрического слоя, можно записать следующее условие баланса сил:

$$F_N = \frac{2\pi rl\mu v(x)}{x - x_c} = -\pi r^2 p,$$

где p – давление, приложенное к входному сечению дросселирующего устройства. Для многих систем дзета-потенциал $\zeta < 0$ и, кроме того, он может менять знак. Поэтому для простоты опустим знаки перед множителями $\pi r^2 p$ и ζ. Таким образом, можно написать следующую формулу для тока заряжения:

$$I = \pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2 p\zeta/\mu l. \qquad (5)$$

Баланс нескомпенсированного заряда на проходном сечении дроссельного устройства описывается уравнением:

$$dQ/dt = I - i, \qquad (6)$$

где i – ток проводимости. Заметим, что это и последующие уравнения не используют каких-либо кавитационных параметров потока жидкости в дросселе. Поэтому их можно применять как в докавитационном, так и в кавитационном режиме. Считая электрический потенциал на внутренней поверхности стенки равным

$$U = \frac{\sigma}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0}\int_0^l\frac{2\pi rdl}{r} = \frac{\sigma 2\pi rl}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r} = \frac{Q}{2\pi\varepsilon\varepsilon_0 r}, \qquad (7)$$

а электропроводность $R = \lambda_0/2\pi r$, получаем формулу для тока проводимости:

$$i = Q/\varepsilon\varepsilon_0\lambda_0, \qquad (8)$$

где λ_0 –коэффициент электрического сопротивления жидкости, σ – плотность заряда на стенке проходного сечения кюветы. Пренебрегая пульсациями потока и считая, что скорость потока жидкости через дросселирующее устройство постоянна, (т.е. от времени t зависит только заряд Q), можно составить следующее дифференциальное уравнение для баланса электрического заряда $Q(t)$, возникающего при течении жидкости через узкий канал:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2 p\zeta}{\mu l} - \frac{Q}{\varepsilon\varepsilon_0\lambda_0}. \qquad (9)$$

В результате интегрирования уравнения (9) получаем

$$Q = \frac{\pi\varepsilon^2\varepsilon_0^2 r^2 p\lambda_0\zeta}{\mu l}\left[1 - \exp\left(-\frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0\lambda_0}t\right)\right]. \qquad (10)$$

Для стационарных условий решение уравнения (10), когда $t \longrightarrow \infty$ и $dQ(t)/dt \longrightarrow 0$, получаем сле-

дующую формулу для накапливаемого стационарного заряда:

$$Q(\infty) = \pi\varepsilon^2\varepsilon_0^2 r^2 p\lambda_0\zeta/\mu l. \quad (11)$$

Полученное решение позволяет определить основные зависимости для накапливаемого электрического заряда и соответственно интенсивности гидродинамической люминесценции от основных экспериментальных параметров, согласно предлагаемой модели процесса. Нормальная напряженность электрического поля непосредственно вблизи стенки проходного отверстия равна

$$E_n = \frac{\sigma}{2\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{Q}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 rl}. \quad (12)$$

В качестве примера рассчитаем стационарный заряд на внутренней поверхности проходного отверстия при параметрах, при которых мы проводили эксперименты: $r = 5 \times 10^{-4}$ м, $l = 5 \times 10^{-4}$ м, $p =$ $= 4$ МПа $= 40$ бар, $\lambda_0 = 10^{10}$ Ом м, $\zeta = 1$ В, $\mu =$ $= 200$ Н с/м^2. После подстановки в формулу (11) получим $Q(\infty) = 2.1 \times 10^{-10}$ Кл. Полученный стационарный заряд, накапливающийся на внутренней стенке проходного отверстия, достаточно высок. Ему соответствует высокая стационарная плотность заряда $\sigma = 2.5 \times 10^{-2}$ Кл/м^2.

Экспериментальные результаты подтверждают полученную зависимость интенсивности свечения и локального электрического заряда от основных параметров: они повышаются при увеличении давления p, электрического сопротивления λ_0 и ζ-потенциала, а также при уменьшении вязкости, длины проходного отверстия l и т.д. Кроме того, можно учесть, что заряд преимущественно располагается на начальном участке проходного отверстия дроссельного устройства. При указанных параметрах коэффициент затухания в квадратных скобках формулы (10) равен 0.37 с$^{-1}$. Поэтому за время $\approx$2.7 с вследствие стекания образующегося электрического заряда в результате электропроводности, в соответствии с решением (10), заряд уменьшается в e раз. За это время с высокой долей вероятности осуществляется электрический пробой кавитационного пузырька и наблюдается свечение в видимой области.

Действительно, время развития электрического пробоя можно оценить из уравнения движения электрона массы m_e под действием постоянной электрической силы ($-eE_{cr}$), причем его скорость изменяется на длине свободного пробега λ от 0 до $eE\tau/m_e$, где τ – время между соударениями электрона. Таким образом, характерное время для возникновения электрического пробоя [7]

$$\tau_b \sim 10\tau \approx 10(2m_e\lambda/eE_{cr})^{1/2}. \quad (13)$$

При $\lambda = 10^{-7}$ м и $E_{cr} = 3 \times 10^6$ В/м получим $\tau_b \sim$ $\sim 10^{-11}$ с. Согласно формуле (13), при уменьшении электропроводности λ_0 уменьшается Q и время релаксации заряда вследствие возрастания тока проводимости. Характерное время электрического пробоя оказывается значительно меньше времени релаксации заряда в результате электропроводности, даже при малом удельном сопротивлении жидкости. Поэтому электропроводность может вызывать релаксацию заряда Q только в случае, если электрический пробой по какой-либо причине не произойдет. Полученный результат (формулы (11), (12)) позволяет понять причину образования и величину локальных электрических зарядов в жидкости, даже без возникновения кавитации, электрических пробоев и свечения.

Нормальную напряженность электрического поля непосредственно вблизи стенки проходного отверстия можно рассчитать по формуле (12): $E_n = 1.5 \times 10^7$ В/м. Эта величина меньше критической напряженности для использованного в наших экспериментах трансформаторного масла ($E_{cr} = 2.5 \times 10^7$ В/м). Развивающаяся внутри канала напряженность электрического поля, создаваемая высокоскоростным потоком жидкости при указанных параметрах, не может обеспечить пробой однородной жидкости. Однако при возникновении кавитации возможен пробой "слабых" участков жидкости – кавитационных пузырьков, большое число которых образуется в жидкости (минеральном масле). При создании кавитации в проходном сечении дросселя образуются пузырьки, заполненные паровоздушной смесью [1], и их напряженность пробоя E_{cr} значительно ниже, чем критическая напряженность для чистого трансформаторного масла.

Критическая напряженность электрического поля в парогазовом в кавитационном пузырьке E_{cr} зависит от природы газа, давления в пузырьке $p = p_g + p_v$, температуры в газовой фазе T_g, влажности δ_0 (или p_s) и т.д. Согласно общим соотношениям [8, 9], эту зависимость можно выразить формулой:

$$E_{cr} = E_{cr}^0(p/p_n)^m(T_g/T_n)^n/K_\delta, \quad (14)$$

где p_g и p_v – парциальные давления газа и паров жидкости.

В рассматриваемых условиях $K_\delta \sim 0.9$; коэффициенты $m = n = 1$, E_{cr}^0 соответствует "нормальным" условиям проведения эксперимента: давлению $p_n = 1$ атм, температуре $T_n \sim 293$ K и абсолютной влажности воздуха $\delta_0 = 11$ г/м^3 (при этом $E_{cr}^0 \sim 3 \times 10^6$ В/м, а длина свободного пробега $\lambda =$ $= 8 \times 10^{-8}$ м). Величина E_{cr} пропорциональна давлению, и при 2–5 МПа она достаточно велика. Для возникновения пробоя необходимо соблюдение условия: $E_n > E_{cr}$. Длина свободного пробега электрона λ должна быть много меньше радиусов пузырьков, и при этом выполняется еще одно

условие для возникновения лавинной ионизации внутри пузырька:

$$\lambda \ll r_i, \qquad (15)$$

где r_i – радиус i-го кавитационного микропузырька.

Согласно полученным экспериментальным результатам, электрический заряд образуется не только при возникновении гидродинамической кавитации, но и при работе ламинарного дросселирующего устройства, когда длина сужения достигает 20 мм; при этом в жидкости вообще не развивается кавитации. В этом случае также применимы электрокинетический механизм и соответственно полученные уравнения. В ламинарном дросселирующем устройстве мы регистрировали возникновение электрических импульсов, но свечения не наблюдалось, даже при максимальном давлении в потоке. Согласно экспериментальным и теоретическим результатам, полученным в данной работе, вклад электрических явлений значительно превосходит возможные тепловые механизмы.

Дросселирующее устройство оказалась первым объектом, в котором удалось зарегистрировать не только вспышечное свечение в видимой области, но и сопровождающее его образование электрических зарядов. Поэтому оно оказалось первой доступной и воспроизводимой моделью расщепляющегося кавитационного пузырька и, соответственно, сонолюминесценции. Проведенный анализ показал, что гидродинамическая люминесценция (ГЛ) имеет много общих черт с сонолюминесценцией [5], и механизм этих явлений при определенных условиях обусловлен сходными электрокинетическими эффектами. Поэтому основные элементы теории ГЛ, возникающей в узких каналах, во многом сходны с теорией локальной электризации кавитационных пузырьков [5], и эксперименты по ГЛ могут быть использованы для дополнительного обоснования основных положений теории локальной электризации.

В отличие от сонолюминесценции, свечение в видимой области и параметры электрических импульсов, которые получаются при течении жидкостей через тонкие каналы, достаточно велики и могут быть измерены с высокой точностью. Существенно, что регистрация обнаруженных электрических импульсов не осложняется весьма высокой скоростью процессов и микроскопическими размерами кавитационных пузырьков в ультразвуковом поле, электрическими наводками и т.д., как при исследовании сонолюминесценции. Поэтому использованная методика может эффективно применяться для определения ряда фундаментальных параметров, характеризующих электрокинетические явления, кавитацию, сонолюминесценцию.

Авторы благодарят С.Ф. Тимашева за ряд полезных советов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маргулис М.А., Пильгунов В.Н.* // Журн. физ. химии. В печати.
2. *Neppiras E.A., Noltingk B.E.*// Proc. Phys. Soc. 1950. V. 63B. P. 74.
3. *Полянский В.А., Панкратьева И.Л.* // Докл. АН. 2005. Т. 403. С. 619.
4. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Механика сплошных сред. М.: ГИТТЛ, 1953. С. 788.
5. *Margulis M.A.* Sonochemistry and Cavitation. L.: Gordon & Breach Sci. Publ., 1995, P. 543.
6. *Маргулис М.А., Маргулис И.М.* // Хим. выс. энергий. 2004. Т. 37. С. 1.
7. *Маргулис М.А.* // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 3. С. 263.
8. *Margulis M.A., Margulis I.M.* // Ultrasonics – Sonochemistry. 2002. V. 9. P. 1.
9. *Бортник И.М., Верещагин И.П., Вершинин Ю.Н.* Электрофизические основы техники высоких напряжений. М.: Энергоатомиздат, 1993. С. 438.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1980–1985

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.2

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ КАТИОНА ВЫСШЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ АММОНИЕВОЙ СОЛИ НА ОБМЕН ХЛОРИД–НИТРАТ

© 2009 г. Е. М. Рахманько*, М. С. Марковская*, Л. С. Станишевский*, Ю. С. Зубенко, А. Р. Цыганов*****

**Белорусский государственный университет, Минск*

***Национальная академия наук Республики Беларусь, Институт физико-органической химии, Минск*

****Национальная академия наук Республики Беларусь, Минск*

E-mail: <m.markovskaya@gmail.com>

Поступила в редакцию 22.07.2008 г.

Установлено сильное влияние размера катиона четвертичных аммониевых солей на значение $\lg K_{Cl^-}^{NO_3^-}$, что объясняется особенностями ионной ассоциации в органической фазе. Показано, что использование 3,4,5-тридодецилоксибензилтридодециламмоний нитрата в качестве электродоактивного вещества может позволить увеличить селективность NO_3^--селективного электрода по отношению к Cl^--ионам.

До недавнего времени считалось, что анионообменные свойства высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) не зависят от строения и размера органических радикалов при аммониевом центре [1–3]. Однако в 90-х годах обнаружено, что наличие в катионе ЧАС метильного, в меньшей степени этильного и даже пропильного радикалов приводит к резкому росту констант обмена двухзарядных анионов на однозарядные по сравнению, например, с солями тринонилоктадециламмония. Наличие же в катионе ЧАС двух и тем более трех метильных радикалов, непосредственно связанных с четвертичным атомом азота, этот эффект еще более усиливает [4, 5]. В [6] показано, что наличие метильных радикалов приводит не только к росту сродства к ЧАС двухзарядных анионов в присутствии однозарядных, но и к росту сродства к ЧАС малых по размеру однозарядных анионов в присутствии более крупных. Последний эффект легко объясняется различиями в ионной ассоциации различных анионов с катионом ЧАС. Так, энергия обмена Гиббса, например, NO_3^--аниона на Cl^--анион $\Delta g_{Cl^-}^{NO_3^-}$ может быть найдена следующим образом:

$$-\Delta g_{Cl^-}^{NO_3^-} = (\Delta g_{гидр}^{NO_3^-} - \Delta g_{гидр}^{Cl^-}) - (\Delta g_{сольв}^{NO_3^-} - \Delta g_{сольв}^{Cl^-}) - (\Delta g_{acc}^{NO_3^-} - \Delta g_{acc}^{Cl^-}),$$

где $\Delta g_{гидр}^{NO_3^-}$, $\Delta g_{гидр}^{Cl^-}$ – энергии гидратации Гиббса NO_3^- и Cl^--анионов, $\Delta g_{сольв}^{NO_3^-}$, $\Delta g_{сольв}^{Cl^-}$ – энергии сольватации Гиббса NO_3^- - и Cl^--ионов в органической фазе, а $\Delta g_{acc}^{NO_3^-}$ и $\Delta g_{acc}^{Cl^-}$ – энергии ассоциации Гиббса NO_3^- - и Cl^--анионов с катионом ЧАС.

Слагаемое $\Delta g_{гидр}^{NO_3^-} - \Delta g_{гидр}^{Cl^-}$ может быть рассчитано на основании литературных данных. Так по данным [7]:

$$\Delta g_{гидр}^{NO_3^-} - \Delta g_{гидр}^{Cl^-} = 9.9 \text{ ккал/моль}.$$

Данные по энергиям сольватации Гиббса NO_3^- и Cl^--анионов отсутствуют, но очевидно, что $\Delta g_{сольв}^{NO_3^-} > \Delta g_{сольв}^{Cl^-}$, и соответственно разность $\Delta g_{сольв}^{NO_3^-} - \Delta g_{сольв}^{Cl^-} > 0$. Следовательно, второе слагаемое всегда будет снижать $\Delta g_{Cl^-}^{NO_3^-}$ и приводить к нивелированию анионообменного сродства, хотя величину второго слагаемого можно пытаться снизить, используя максимально инертные растворители, например, алифатические углеводороды. Тем не менее, ни первое, ни второе слагаемые не зависят от природы и размера четвертичного аммониевого катиона.

Энергии ассоциации Гиббса рассчитываются как:

$$\Delta g_{acc}^{A^{n-}} = -2.3RT\lg K_{acc}.$$

При этом в уравнении Айгена–Денисона–Рамзая–Фуосса значения $\lg K_{acc}$ будут уменьшаться по мере уменьшения радиусов ионов:

$$\lg K_{acc} = -2.6 + 3\lg(r^+ + r^-) + 243\frac{z^+z^-}{\varepsilon(r^+ + r^-)}.$$

Сила взаимодействия ионов обратно пропорциональна величине наибольшего сближения $a = r^+ + r^-$, где r^+ и r^- – радиусы ионов. Поскольку $r_{NO_3^-} > r_{Cl^-}$, то величина наибольшего сближения в случае более крупного нитрат-аниона больше, чем в случае хлорид-аниона. Отсюда $\Delta g_{acc}^{NO_3^-} > \Delta g_{acc}^{Cl^-}$, и слагаемое $\Delta g_{acc}^{NO_3^-} - \Delta g_{acc}^{Cl^-}$ также имеет положительное значение, что приводит к снижению $\Delta g_{acc}^{NO_3^-}$ и следовательно константы обмена NO_3^--аниона на Cl^--анион.

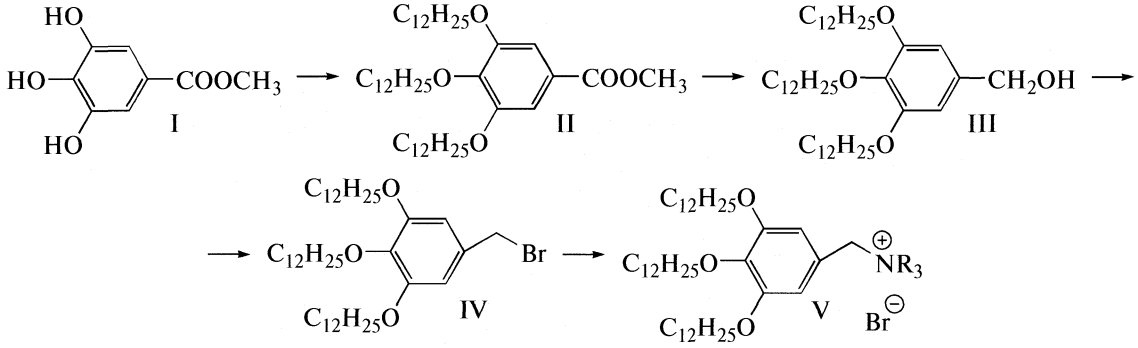
Главное в том, что величина наибольшего сближения зависит от стерической доступности катионного центра, что и объясняет результаты. Причем, чем крупнее катион, тем сильнее экранирован четвертичный атом азота, и тем более относительно близкими оказываются значения наибольшего сближения порядка для анионов, размер которых невелик. В конечном итоге это приведет к снижению $\Delta g_{acc}^{NO_3^-} > \Delta g_{acc}^{Cl^-}$ и росту константы обмена нитрат-аниона на хлорид. Таким образом, с увеличением размера катиона ЧАС возрастает его вклад в величину наибольшего сближения. Можно достичь роста констант обмена мелких однозарядных анионов на более крупные и обеспечить большее дифференцирование анионообменного сродства.

Однако предел такого увеличения недостаточно изучен. Поэтому целью настоящей работы явилось получение высших ЧАС с предсказываемым большим вкладом в величину наибольшего сближения и исследование их свойств на примере обмена нитрат-аниона на хлорид-анион.

Следует отметить, что поиск ЧАС, обеспечивающих большие значения $K_{Cl^-}^{NO_3^-}$ важен в прикладном плане в первую очередь для создания NO_3^--селективного электрода, пригодного для определения нитратов в солевых растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ионообменников в работе использовали высшие четвертичные аммониевые соли, синтезированные в рамках исследования (табл. 1). Разработана методика получения бромидов 3,4,5-тридодецилоксибензилтриалкиламмония, позволяющая синтезировать ЧАС с высокими выходами и чистотой. Соединения 1–9 получены из метилового эфира галловой кислоты следующим образом:



Синтезы метилового эфира 3,4,5-тридодецилоксибензойной кислоты (II) и 3,4,5-тридодецилоксибензилового спирта (III) проведены в условиях [8].

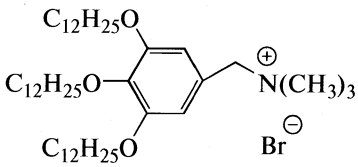
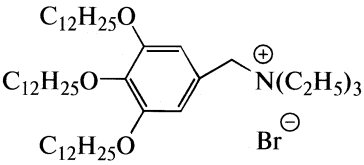
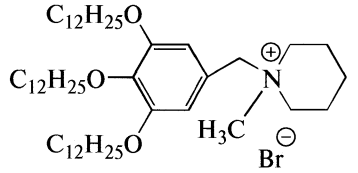
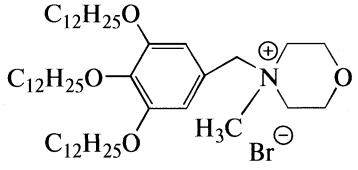
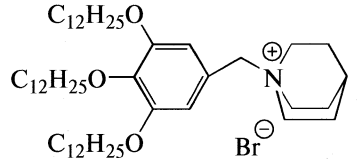
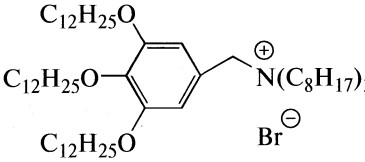
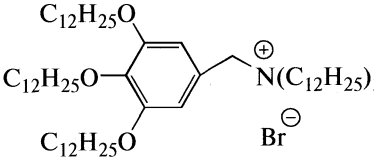
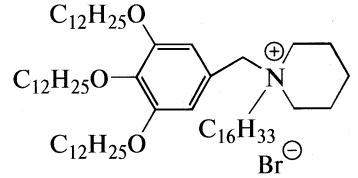
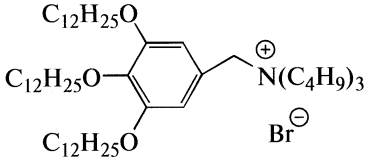
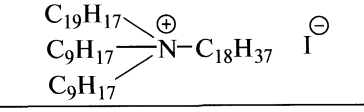
Синтез метилового эфира 3,4,5-тридодецилоксибензойной кислоты (II)

Получено 403.8 г II с выходом 90%. Найдено, %: C – 76.43; H – 11.62. Вычислено, %: C – 76.74; H – 11.63. Спектр ПМР: 0.92 т (9H, J = 6.0 Гц, CH_3), 1.27 ус (54H, CH_2) 1.75 м (6H, CH_2), 3.89 (3H, OCH_3), 4.02 т (6H, J = 6.3 Гц, OCH_2), 7.26 с (2H, аром. протоны), где т – триплет, ус – уширенный синглет, с – синглет.

Синтез 3,4,5-тридодецилоксибензилового спирта (III)

Получено 45.7 г III с выходом 95%. Найдено, %: C – 78.03, H – 11.95. Вычислено, %: C – 78.18; H 12.12. Спектр ПМР: 0,92 т (9H, J = 6.0 Гц, CH_3), 1.27 ус (54H, CH_2) 1.60 м (6H, CH_2), 3.94 т (2H, J = 6.3 Гц, OCH_2), 3.97т (4H, J = 6.3 Гц, OCH_2), 4.58 с (2H, CH_2OH), 6.55 с (2H, аром. протоны).

Таблица 1. Синтезированные четвертичные аммониевые соли, использованные в исследовании, ω_0 – содержание в образцах требуемого соединения

№	Название	Формула	M, г/моль	ω_0, %
1	3,4,5-Тридодецилоксибензилтриметиламмоний бромид		782	93.0
2	3,4,5-Тридодецилоксибензилтриэтиламмоний бромид		824	97.4
3	3,4,5-Тридодецилоксибензил-N-метилпиперидиний бромид		822	97.0
4	3,4,5-Тридодецилоксибензил-N-метилморфолиний бромид		824	97.3
5	3,4,5-Тридодецилоксибензилхинуклидиний бромид		834	100
6	3,4,5-Тридодецилоксибензилтриоктиламмоний бромид		1076	95.2
7	3,4,5-Тридодецилоксибензилтридодециламмоний бромид		1244	75.8
8	3,4,5-Тридодецилоксибензил-N-гексадецилпиперидиний бромид		1034	98.6
9	3,4,5-Тридодецилоксибензилтрибутиламмоний бромид		908	73.8
10	Тринонилоктадециламмоний иодид		775	97.5

Синтез 3,4,5-тридодецилоксибензилбромида (IV)

Раствор 10 г III в 100 мл CH_2Cl_2 обработали 3 мл PBr_3. Через 15 мин раствор отфильтровали через слой Al_2O_3. Растворитель отогнали при обычном давлении. Остаток перекристаллизовали из ацетона. Получено 9.7 г продукта IV с температурой плавления 51–52°C. Выход составил ~90%.

Синтез 3,4,5-тридодецилоксибензилтриалкиламмоний бромидов (V)

К IV, растворенному в бензоле, добавили третичный амин. Нагревали с обратным холодильником в течение 60 мин, при этом наблюдается помутнение и выпадение осадка ЧАС (IV). Растворитель отогнали, остаток ЧАС (V) очищали многократной кристаллизацией, определение содержания в них требуемого вещества проводилось методом потенциометрического титрования содержания бромид-аниона. Выход продуктов (1–9) составил от 60 до 86%.

Соединение 10 было получено по следующей методике:

В круглодонную колбу емкостью 1.5–2 л с мешалкой и обратным холодильником внесли 45 г (0.17 моль) октадециламина, 55 г безводного K_2CO_3, 700 мл CH_3CN и при перемешивании нагрели смесь до кипения. Затем по порциям добавили 230 мл нонилиодида (1.2 моль) и кипятили смесь до полной гомогенизации в течение 3 ч. Выход составляет 90%.

Также были использованы: толуол, NaCl и $NaNO_3$ марки "ч", 2,4-динитрофенол (ДНФ), 5×10^{-2} М водный раствор 2,4-динитрофенолята натрия ($Na^+ДНФ^-$) получали по следующей методике:

1) 5×10^{-1} М раствор NaOH в воде готовился по навеске сухой щелочи;

2) 5×10^{-2} М раствор $Na^+ДНФ^-$ готовили растворением 1.94 г сухого ДНФ в 100 мл теплой дистиллированной воды в стакане на 200мл при перемешивании на магнитной мешалке, pH при этом ~3–4. Не прекращая перемешивание, добавили 10мл 0.5 М раствора NaOH, pH возросла до ~12–13, а затем снизилась до ~5–6. Внесли еще 10мл 0.5 М раствора NaOH, pH достигла ~8–9. Раствор количественно перенесли в мерную колбу на 200 мл и довели до метки дистиллированной водой.

Толуольный раствор 1×10^{-2} М бромидной формы ЧАС готовился по навеске с учетом чистоты имеющихся ЧАС и контролем чистоты образца и концентрации раствора:

фотометрически по поглощению раствора ДНФ-формы ЧАС при 410 нм.

Раствор ДНФ-формы ЧАС получали путем экстракционной обработки 100 мл 1×10^{-2} М толуольного раствора бромида ЧАС порциями 5×10^{-2} М раствором $Na^+ДНФ^-$ по 50 мл.

Раствор ДНФ-формы ЧАС 1×10^{-3} М готовили разбавлением 1×10^{-2} М раствора.

При определении констант анионообменной экстракции в качестве промежуточного аниона использовали $ДНФ^-$. Константы экстракционного обмена $ДНФ^-$ на нитрат рассчитывались по уравнению:

$$K_{ДНФ^-}^{NO_3^-} = \frac{[ЧАС^+NO_3^-]_{org}[ДНФ^-]_{aq}}{[ЧАС^+ДНФ^-]_{org}[NO_3^-]_{aq}},$$

$[ЧАС^+ДНФ^-]_{org}$ и $[ДНФ^-]_{aq}$ измерялись фотометрически при 410 нм.

$$[ЧАС^+NO_3^-]_{org} =$$

$$= [ЧАС^+NO_3^-]_{0,org} - [ЧАС^+ДНФ^-]_{org},$$

где $[ЧАС^+NO_3^-]_{0,org}$ – исходная концентрация $ЧАС^+ДНФ^-$, равная 1×10^{-3} М.

$$[NO_3^-]_{aq} = [NO_3^-]_{0,aq} - [ЧАС^+NO_3^-]_{org},$$

где $[NO_3^-]_{0,aq}$ – исходная концентрация $NaNO_3$, изменяющаяся от 0.2 М до 1 М.

Аналогично определялись значения $K_{ДНФ^-}^{Cl^-}$.

Значения констант обмена нитрата на хлорид определялись по формуле

$$K_{Cl^-}^{NO_3^-} = K_{ДНФ^-}^{NO_3^-}/K_{ДНФ^-}^{Cl^-}.$$

Объемы фаз одинаковые и равны 5 мл. Каждое значение $K_{ДНФ^-}^{An^-}$ находилось, как среднее из четырех измерений в восьми сериях при меняющихся концентрациях NaCl и $NaNO_3$. Образец расчета экстракционных констант для одной серии приведен в (табл. 2, 3).

Погрешности при определении констант рассчитывали следующим способом:

$$S_i = \left(\sum_{i=1}^{4}(K_i - \bar{K})^2 \Big/ n(n-1)\right)^{1/2},$$

где i – номер опыта, S_i – стандартное отклонение i-ого опыта, K_i – экстракционная константа i-ого опыта, $\bar{K}$ – среднее значение экстракционной константы i-ого опыта, n – число опытов проведенных в серии.

Среднее значение погрешности $\bar{S}$:

$$\bar{S} = \sum_{i=1}^{n} S_i/n.$$

Ионообменная константа с учетом ошибки рассчитывалась по формуле:

$$K_{Cl^-}^{NO_3^-} = \bar{K} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}.$$

Таблица 2. Пример данных расчета константы обмена $ДНФ^-$ на Cl^- для 3,4,5-тридодецилоксибензилтридодециламмоний бромида

№	V_{NaCl}	V_{H_2O}	D_{org}	D_{aq}	$c_{org} \times 10^4$	$c_{aq} \times 10^5$	$c_{0,\,NaCl}$	$K^{Cl^-}_{ДНФ^-} \times 10^6$	$-\lg K^{Cl^-}_{ДНФ^-}$
1	5	0	0.330	0.286	6.88	5.96	1	5.16	5.29
2	3	2	0.350	0.222	7.29	4.63	0.6	4.89	5.31
3	2	3	0.334	0.187	6.96	3.90	0.4	5.45	5.26
4	1	4	0.363	0.133	7.56	2.77	0.2	5.08	5.29
5	0	5	0.393	0.031	8.19	6.46	0		

Обозначения: V_{NaCl}, V_{NaNO_3}, V_{H_2O} и $V_{ЧАС} = 5$ мл – объемы растворов, использованных при приготовлении экстракционных систем; D_{org} и D_{aq} – оптические плотности органической и водной фаз соответственно, $d_{org} = 10$ и $d_{aq} = 1$ – разбавление органической и водной фаз соответственно, разы, c_{org} и c_{aq} – концентрации $ЧАС^+ДНФ^-$ в органической и $ДНФ^-$ в водной фазах соответственно, моль/л; $c_{0,\,NaCl}$ и $c_{0,\,NaNO_3}$ – концентрации NaCl и $NaNO_3$ соответственно, моль/л; org, aq – толуольная и водная фазы соответственно.

Таблица 3. Пример данных расчета константы обмена $ДНФ^-$ на NO_3^- и NO_3^- на Cl^- для 3,4,5-тридодецилоксибензилтридодециламмоний бромида

№	V_{NaNO_3}	V_{H_2O}	D_{org}	D_{aq}	$c_{org} \times 10^4$	$c_{aq} \times 10^4$	$c_{0,\,NaNO_3}$	$K^{NO_3^-}_{ДНФ^-} \times 10^4$	$-\lg K^{NO_3^-}_{ДНФ^-}$	$\lg K^{NO_3^-}_{Cl^-}$
1	5	0	0.099	0.250	2.06	5.21	1	1.394	2.86	2.43
2	3	2	0.128	0.213	2.67	4.44	0.6	1.364	2.87	2.45
3	2	3	0.146	0.199	3.04	4.15	0.4	1.548	2.81	2.45
4	1	4	0.196	0.138	4.08	2.88	0.2	1.232	2.91	2.39
5	0	5	0.378	0.022	7.88	0.46	0			

Примечание. Величина $d_{aq} = 10$. Остальное см. табл. 2.

Таблица 4. Данные расчета констант обмена NO_3^- на Cl^-

№	ЧАС	$\overline{K^{Cl^-}_{ДНФ^-}} \times 10^{-6}$	$\overline{-\lg K^{Cl^-}_{ДНФ^-}}$	$\overline{K^{NO_3^-}_{ДНФ^-}} \times 10^{-4}$	$\overline{-\lg K^{NO_3^-}_{ДНФ^-}}$	$\overline{K^{NO_3^-}_{Cl^-}}$	$\overline{\lg K^{NO_3^-}_{Cl^-}}$	$\bar{S}$	$\lg K^{NO_3^-}_{Cl^-} \pm \bar{S}$
1	Тридодецильная (7)	4.27	5.40	11.0	2.98	270.41	2.42	0.06	2.42 ± 0.06
2	Триоктильная (6)	4.84	5.37	9.45	3.08	209.99	2.29	0.13	2.29 ± 0.13
3	ТНОДА (репер, 10)	1.40	5.89	2.25	3.68	160.24	2.20	0.03	2.20 ± 0.03
4	Метилморфолиновая (4)	18.8	4.78	19.1	2.80	137.08	2.17	0.30	2.17 ± 0.20
5	Трибутильная (9)	7.62	5.12	7.88	3.11	105.6	2.01	0.1	2.01 ± 0.10
6	Цетилморфолин (8)	26.5	4.58	17.1	2.79	64.15	1.80	0.08	1.80 ± 0.08
7	Метилпиперидиновая (3)	22.9	4.64	14.9	2.85	65.96	1.79	0.11	1.79 ± 0.11
8	Триэтильная (2)	13.7	4.91	7.90	3.15	61.90	1.76	0.15	1.76 ± 0.15
9	Хинуклидиновая (5)	15.0	4.84	6.77	3.17	48.79	1.67	0.10	1.67 ± 0.10
10	Триметильная (1)	18.8	4.75	5.83	3.29	29.92	1.46	0.11	1.46 ± 0.11

Значения констант ионного обмена NO_3^- на Cl^- приведены в табл. 4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из табл. 4 видно, что значения $K_{Cl^-}^{NO_3^-}$ меняются для изученных ЧАС в пределах от 29.92 до 270.41. Наибольшие значения наблюдаются для тридодецильной ЧАС, отличающихся наибольшей длиной радикалов; минимальные значения для триметильной и триэтильной ЧАС. Характерно, что для 3,4,5-тридодецилоксибензилтридодециламмониевой ЧАС получено значение $K_{Cl^-}^{NO_3^-} = 270.41$, что превышает значение $K_{Cl^-}^{NO_3^-}$ для солей тринонилоктадециламмония (160.24) в 1.69 раза. Это уже имеет прикладное значение, поскольку можно ожидать существенного увеличения селективности NO_3^--селективного электрода по отношению к Cl^--ионам.

Из рисунка видно, что зависимость $\lg K_{Cl^-}^{NO_3^-}$ от числа атомов углерода в алкильных радикалах 3,4,5-тридодецилоксибензилтриалкиламмониевой соли, где $N(C) = 1, 2, 4, 8, 12$ (т.е. для триметильной, триэтильной, трибутильной, триоктильной и тридодецильной ЧАС соответственно) носит нелинейный характер и наиболее эффективно описывается логарифмической зависимостью. Как и предполагалось, наблюдается приближение значений экстракционных констант к асимптотической величине, ожидаемой при больших длинах нормальных углеводородных радикалов. Тем не менее, значение $\lg K_{Cl^-}^{NO_3^-}$ для тридодецильной ЧАС по видимости пределом не является. Можно ожидать дальнейшего роста $\lg K_{Cl^-}^{NO_3^-}$ при увеличении количества атомов С в радикалах до 16–20 и более. Этот вопрос нуждается в дальнейшем исследовании.

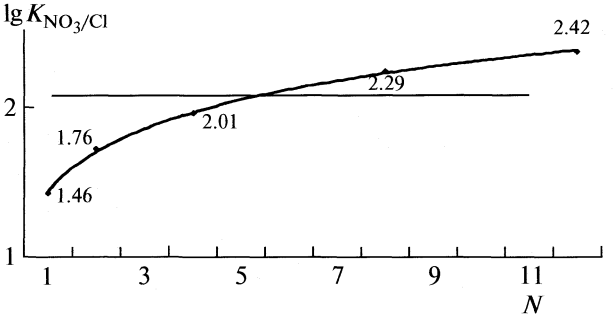


График зависимости $\lg K_{NO_3/Cl}$ от длины алкильных радикалов 3,4,5-тридодецилоксибензилтриалкиламмониевой соли, где горизонтальная линия соответствует константе для ТНОДА, а зависимость описывается уравнением $y = 0.3864\ln x + 1.4745$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рахманько Е.М., Слобода Н.А., Троско О.А.* // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 1652.
2. *Качанович И.В., Тью Ван Биен, Рахманько Е.М.* // Там же. 1994. Т. 39. С. 347.
3. *Egorov V.V., Borisenko N.D., Rakhman'ko E.M. et al.* // Talanta. 1997. V. 44. P. 1735.
4. *Рахманько Е.М., Егоров В.В., Окаев Е.Б., Помеленок Е.В.* // Докл. НАНБ. 2003. Т. 47. С. 50.
5. *Егоров В.В., Рахманько Е.М., Помеленок Е.В.* // Вестн. БГУ. 2004. № 2. С. 3.
6. *Помеленок Е.В.* Дис... канд. хим. наук: 02.00.02. Минск, БГУ; 2004. С. 138.
7. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Мир, 1986. С. 488.
8. *Окаев Е.Б.* // Весці НАН Беларусі Сер. хім навук. 2005. № 1. С. 52.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1986–1987

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.8

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА АКТИВНОСТЬ ТРИ-*н*-БУТИЛФОСФАТА В СИСТЕМЕ H_2O–РАЗБАВИТЕЛЬ

© 2009 г. А. В. Очкин, Д. Ю. Гладилов, С. Ю. Нехаевский

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: ochkin@rctu.ru

Поступила в редакцию 06.08.2008 г.

Выведено уравнение для расчета изменения коэффициента активности три-*н*-бутилфосфата (ТБФ) в зависимости от активности воды и концентрации ТБФ в системе H_2O–ТБФ–разбавитель. Проведен расчет коэффициентов активности ТБФ для 30 и 12% растворов ТБФ в *н*-додекане.

Для описания распределения воды в системе H_2O–ТБФ–разбавитель было предложено использовать уравнение [1]

$$x_1 = K_1\varphi_2 a_1 \exp(b_1\varphi_2^n) + \\ + k_2[K_1\varphi_2 a_1 \exp(b_1\varphi_2^n)]^2 + K_2\varphi_3 a_1, \quad (1)$$

где x_i, a_i и φ_i – мольная доля, активность и объемная доля компонента i в растворе, индексы 1, 2 и 3 относятся к воде, ТБФ и разбавителю соответственно, показатель степени n должен быть немного больше 2 (например, 2.1 или 2.2); объемные доли ТБФ и разбавителя рассчитываются без учета воды:

$$\varphi_2 = x_2V_2/(x_2V_2 + x_3V_3), \quad \varphi_3 = 1 - \varphi_2. \quad (2)$$

Расчеты показывают, что в разбавленных растворах ТБФ в углеводородных разбавителях величина второго члена в правой части уравнения (1) незначительна, т.е расчет можно проводить по уравнению

$$x_1 = K_1\varphi_2 a_1 \exp(b_1\varphi_2^n) + K_2\varphi_3 a_1. \quad (3)$$

В табл. 1 представлены результаты расчета x_1 по уравнениям (1) и (3) для 30 и 12% растворов ТБФ в *н*-додекане. При расчете использованы следующие значения констант: $K_1 = 0.0795$, $K_2 = 0.0029$ и $b_1 = 1.783$ как для декана [1]; $V_2 = 273.8$ см^3 [2], $V_3 = 228.6$ см^3, показатель степени $n = 2.1$, $k_2 = 0.1$.

Из табл. 1 следует, что для растворов ТБФ в неполярных разбавителях, где растворимость воды мала, можно пренебречь вторым членом в уравнении (1) и проводить расчет по уравнению (3). Тогда из уравнения (3) можно получить выражение для мольного коэффициента активности воды f_1:

$$f_1 = 1/[K_1\varphi_2 \exp(b_1\varphi_2^n) + K_2\varphi_3], \quad (4)$$

или

$$\ln f_1 = -\ln[K_1\varphi_2 \exp(b_1\varphi_2^n) + K_2\varphi_3]. \quad (5)$$

Чтобы найти уравнение для мольного коэффициента активности ТБФ, используем перекрестное соотношение

$$[\partial \ln f_1/\partial m_2]_{m1} = [\partial \ln f_2/\partial m_1]_{m2}, \quad (6)$$

где производные по моляльным концентрациям m_2 и m_1 вычисляются при постоянных m_1 и m_2 соответственно.

Таблица 1. Расчетные мольные доли воды в 30 и 12% растворах ТБФ в *н*-додекане

a_1	x_1 (1)	x_1 (3)	$\Delta x_1 \times 10^6$	x_1 (1)	x_1 (3)	$\Delta x_1 \times 10^6$
	30% ТБФ, $\varphi_2 = 0.300$			12% ТБФ, $\varphi_2 = 0.120$		
1.0	0.029609	0.029533	76	0.012304	0.012295	9
0.9	0.026641	0.02658	61	0.011073	0.011065	8
0.8	0.023675	0.023627	48	0.009842	0.009836	6
0.7	0.020710	0.020673	37	0.008611	0.008606	5
0.6	0.017747	0.01772	27	0.007380	0.007377	3
0.5	0.014786	0.014767	19	0.006150	0.006147	2
0.4	0.011825	0.011813	12	0.004920	0.004918	2
0.3	0.008867	0.00886	7	0.003689	0.003688	1
0.2	0.005910	0.005907	3	0.002459	0.002459	0

Таблица 2. Расчетные моляльности воды m_1 и коэффициенты активности ТБФ f_2 в 30 и 12% растворах ТБФ в *н*-додекане

a_1	m_1, моль/кг	$-\ln f_2$	f_2	m_1, моль/кг	$-\ln f_2$	f_2
	30% ТБФ, $\varphi_2 = 0.300$			12% ТБФ, $\varphi_2 = 0.120$		
1.0	0.2432	0.0428	0.958	0.08147	0.0109	0.989
0.9	0.2182	0.03434	0.966	0.07322	0.0085	0.992
0.8	0.1933	0.02683	0.974	0.06500	0.0065	0.994
0.7	0.1686	0.02027	0.980	0.05680	0.0047	0.995
0.6	0.1440	0.01464	0.985	0.04862	0.0032	0.997
0.5	0.1196	0.00994	0.990	0.04047	0.0019	0.998
0.4	0.0954	0.00615	0.994	0.03233	0.0010	0.999
0.3	0.0713	0.00328	0.997	0.02422	0.0003	1.000
0.2	0.0474	0.00130	0.999	0.01612	0.0000	1.000

Дифференцируя (5), найдем

$$[\partial \ln f_1/\partial m_2]_{m1} = -\{[K_1\exp(b_1\varphi_2^n) + K_1\varphi_2\exp(b_1\varphi_2^n)nb_1\varphi_2^{n-1} - K_2]/[K_1\varphi_2\exp(b_1\varphi_2^n) + K_2\varphi_3]\}[\partial\varphi_2/\partial m_2]. \quad (7)$$

Значение m_2 можно рассчитать по мольным долям ТБФ и разбавителя:

$$m_2 = (x_2/x_3)(10^3/M_3) = (x_{20}/x_{30})(10^3/M_3), \quad (8)$$

где x_{20} и x_{30} – мольные доли ТБФ и разбавителя в безводном растворе и $x_{30} = 1 - x_{20}$, M_3 – молекулярная масса растворителя. Тогда из (2) получим

$$\varphi_2 = V_2/[V_2 + V_3/(x_{20}/x_{30})] = (m_2V_2)/[m_2V_2 + (V_3 \times 10^3/M_3)]. \quad (9)$$

Из (9) найдем производную $\partial\varphi_2/\partial m_2$ для уравнения (7)

$$\partial\varphi_2/\partial m_2 = (V_3V_2 \times 10^3/M_3)/[m_2V_2 + (V_3 \times 10^3/M_3)]^2. \quad (10)$$

После подстановки (10) в (7) получим

$$[\partial \ln f_1/\partial m_2]_{m1} = -\{(V_3V_2 \times 10^3/M_3)/[m_2V_2 + (V_3 \times 10^3/M_3)]^2\} \times \{[K_1\exp(b_1\varphi_2^n) + K_1\varphi_2\exp(b_1\varphi_2^n) \times nb_1\varphi_2^{n-1} - K_2]/[K_1\varphi_2\exp(b_1\varphi_2^n) + K_2\varphi_3]\}. \quad (11)$$

В правой части уравнения (11) нет ни одной величины, которая зависела бы от m_1. Тогда после интегрирования (6) получим

$$\ln f_2 = \ln f_{20} - m_1 \times \{(V_3V_2 \times 10^3/M_3)/[m_2V_2 + (V_3 \times 10^3/M_3)]^2\} \times \{[K_1\exp(b_1\varphi_2^n) + K_1\varphi_2\exp(b_1\varphi_2^n)nb_1\varphi_2^{n-1} - K_2]/[K_1\varphi_2\exp(b_1\varphi_2^n) + K_2\varphi_3], \quad (12)$$

где f_{20} – коэффициент активности ТБФ в бинарном безводном растворе, который в первом приближении можно принять равным 1. Результаты расчета по уравнению (12) представлены в табл. 2. Видно, что отклонения от идеальности невелики и увеличиваются с ростом активности воды и концентрации ТБФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гладилов Д.Ю., Нехаевский С.Ю., Очкин А.В.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. С. 2172.

2. *Девис В., Мрочек Дж.* // Химия экстракции. Докл. Междунар. конф. Гетеборг. Швеция. 27 августа – 1 сентября 1966 года / Ред. А.А. Пушков. М.: Атомиздат, 1971. С. 152.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1988–1991

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.61

РАСЧЕТ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЫ СИСТЕМЫ H_2O–HNO_3–ТРИ-*н*-БУТИЛФОСФАТ

© 2009 г. А. В. Очкин, Д. Ю. Гладилов, С. Ю. Нехаевский

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: ochkin@rctu.ru

Поступила в редакцию 06.08.2008 г.

Представлена модель, которая предполагает образование гидратированной и сольватированной ионной пары, негидратированного моносольвата $HNO_3 \cdot$ ТБФ (три-*н*-бутилфосфат), гидратированных дисольвата $HNO_3 \cdot 2$ТБФ и полусольвата $2HNO_3 \cdot$ ТБФ, к которому может присоединиться неограниченное количество молекул HNO_3. Расчет равновесия проведен с использованием мольных долей. Для расчета мольной доли свободной (не связанной с сольватами) воды предложено уравнение, содержащее четыре параметра, три из которых определяются по данным независимой системы ТБФ–H_2O–разбавитель.

Экстракция нитрата уранила в пурекс-процессе всегда происходит из азотнокислых растворов и сопровождается экстракцией азотной кислоты. Поэтому исследованию экстракции азотной кислоты три-*н*-бутилфосфатом (ТБФ) и ТБФ в разбавителях посвящено большое число работ. Экспериментальные данные по системе ТБФ–H_2O–HNO_3 представлены в [1]. По заявлению авторов точность определения кислоты составила 1%, точность определения воды – 3%. Помимо первичных данных в [1] даны "сглаженные" данные, представленные в табл. 1. Именно последние являются объектом различных расчетов. Отметим следующие особенности этих данных:

1. Данные являются не первичными, а сглаженными. При этом необходимо учитывать, что сглаживание не всегда приводит к повышению точности.

2. Анализ первичных данных показывает, что погрешность по кислоте составляет не 1%, а несколько больше – 1.5%.

3. С ростом концентрации кислоты молярная концентрация воды сначала уменьшается, проходит через минимум (точки 24–26), а затем увеличивается. Это следует учитывать при описании.

4. Имеется небольшой диапазон между равновесными концентрациями кислоты в водной фазе 8.0 и 9.0 моль/л, в котором молярная концентрация воды не изменяется, моляльная увеличивается, а мольная доля уменьшается. Поэтому важен правильный выбор шкалы концентраций.

5. Дымящаяся азотная кислота смешивается с ТБФ в любых соотношениях.

Неоднократно предпринимались попытки описания данной системы с использованием молярных концентраций. Обзор использованных методов приведен в работах [2] и [3]. В [2] отмечается, что "описание распределения азотной кислоты в большинстве случаев удовлетворительное", а "описание распределения воды во всех случаях неудовлетворительное". Используя искусственный прием, авторы [2] получили удовлетворительное описание и распределения воды. В работе [3] показано, что подход авторов [2] к описанию распределения воды недостаточно обоснован и поэтому проведено описание только распределения кислоты со средним квадратичным отклонением 0.014. Максимальное отклонение расчетных данных от экспериментальных наблюдалось при концентрациях кислоты в водной фазе 0.1 и 1.5 моль/л и составило 3.4 и 3.8% соответственно. При расчетах [3] предполагалось образование дисольвата, моносольвата, полусольвата и четвертьсольвата азотной кислоты, равновесие между которыми подчиняется закону действующих масс:

$$K_{ij}^{'} = c_{ij}/(a_a^i c_{tf}^j), \qquad (1)$$

где c_{ij} – молярная концентрация сольвата, состоящего из i молекул кислоты и j молекул ТБФ, a_a – активность кислоты, c_{tf} – молярная концентрация свободного ТБФ.

Цель настоящей работы – провести расчет всех компонентов органической фазы. Подход, использованный в данной работе, отличается некоторыми особенностями. В качестве концентрационной шкалы использована шкала мольных долей. Тогда образование сольватов азотной кислоты вместо уравнения (1) можно рассчитать по уравнению

$$x_{ij} = K_{ij} a_a^i a_t^j / f_{ij}, \qquad (2)$$

где a_a и a_t – активности азотной кислоты и ТБФ, x_{ij} и f_{ij} – мольная доля и рациональный коэффициента активности сольвата, состоящего из i молекул кислоты и j молекул ТБФ. Значения f_{ij} рас-

Таблица 1. Экспериментальные данные для системы H_2O–HNO_3–три-*н*-бутилфосфат [1]

Водная фаза		Органическая фаза				
HNO_3,		c_a (HNO_3), моль/л	c_w (H_2O), моль/л	c_t (ТБФ), моль/л	d, г/см^3 25°C	a_t (ТБФ)
c, моль/л	a_a					
0.1	0.00630	0.032	3.59	3.42	0.9774	0.511
0.2	0.02298	0.105	3.58	3.411	0.9795	0.501
0.3	0.04915	0.201	3.57	3.396	0.9815	0.486
0.4	0.08550	0.304	3.54	3.383	0.9838	0.468
0.5	0.13322	0.409	3.52	3.367	0.986	0.45
0.6	0.19132	0.513	3.47	3.356	0.9885	0.429
0.7	0.26180	0.617	3.43	3.344	0.9912	0.41
0.8	0.34386	0.709	3.39	3.331	0.9928	0.389
0.9	0.4412	0.796	3.35	3.32	0.9948	0.369
1.0	0.5565	0.870	3.32	3.312	0.9968	0.351
1.5	1.4149	1.185	3.08	3.282	1.0042	0.265
2.0	2.9515	1.480	2.76	3.257	1.0105	0.205
2.5	5.5578	1.733	2.50	3.234	1.0156	0.153
3.0	9.9225	1.95	2.30	3.213	1.02	0.113
3.5	16.769	2.15	2.12	3.191	1.0236	0.0826
4.0	27.668	2.30	1.95	3.172	1.0268	0.0601
4.5	43.461	2.50	1.79	3.153	1.0296	0.0433
5.0	66.015	2.65	1.65	3.136	1.032	0.0317
5.5	96.924	2.79	1.52	3.12	1.0342	0.0232
6.0	139.71	2.92	1.40	3.105	1.0362	0.0169
6.5	197.12	3.04	1.31	3.09	1.0382	0.0123
7.0	272.91	3.15	1.25	3.076	1.0402	0.00913
7.5	370.08	3.26	1.22	3.059	1.0422	0.00681
8.0	494.62	3.37	1.20	3.043	1.0445	0.00504
8.5	652.42	3.48	1.20	3.026	1.0468	0.00376
9.0	850.31	3.59	1.20	3.009	1.0492	0.00282
9.5	1099.25	3.70	1.22	2.991	1.0518	0.00212
10	1406.25	3.82	1.24	2.97	1.054	0.00159
11	2237.3	4.07	1.31	2.926	1.0594	0.000902
12	3528.4	4.37	1.41	2.872	1.0675	0.000505
13	5471.6	4.74	1.53	2.808	1.0742	0.000272
14	8460.3	5.22	1.69	2.723	1.0845	0.000141

считываются в рамках концепции нестехиометрической гидратации по уравнению:

$$f_{ij} = \exp[h_{ij}(1 - a_w)], \quad (3)$$

где h_{ij} – гидратное число сольвата, a_w – активность воды.

Предполагается переход в органическую фазу ионной пары $H^+NO_3^-$, которая гидратирована и сольватирована ТБФ. Ранее распределение ионной пары постулировалось при экстракции более сильной хлороводородной кислоты [4]. При экстракции азотной кислоты наблюдается противоречие между данными для первых двух точек (концентрации кислоты в водной фазе 0.1 и 0.2 моль/л). Расчет по уравнению (1) приводит к значениям $K'_{11} = 1.485$ и 1.340 соответственно, т.е. различие ~ 10% при заявленной точности в 1%. Если же предполагать образование дисольвата, то получим $K'_{12} = 0.434$ и 0.393 соответственно, с различием тоже ~ 10%. Обращение к первичным данным приводит к еще большему различию.

Противоречие можно устранить только, если допустить распределение ионной пары $H^+ NO_3^-$, мольную долю которой $x_{0.5}$ рассчитываем по уравнению

$$x_{0.5} = K_{0.5} a_a^{0.5} a_t^j / f_{0.5}, \quad (4)$$

где $f_{0.5}$ рассчитывают по уравнению типа (3), а оптимальное значение j найдено равным 3.

Чтобы объяснить неограниченное смешивание ТБФ с дымящейся азотной кислотой, предполагается неограниченное последовательное

присоединение молекул кислоты к полусольвату, которое можно представить уравнением реакции

$$(HNO_3)_i \cdot ТБФ \cdot h_iH_2O + H^+ + NO_3^- + \Delta hH_2O \longleftrightarrow \longleftrightarrow (HNO_3)_{i+1} \cdot ТБФ \cdot (h_i + \Delta h)H_2O \quad (5)$$

с константой равновесия

$$K = a_{i+1,1}/(a_a a_{i,1}) = x_{i+1,1}f_{i+1,1}/(a_a x_{i,1} f_{i,1}). \quad (6)$$

Тогда мольная доля сольвата $x_{i+1,1}$ равна

$$x_{i+1,1} = x_{i,1}Ka_a\exp[\Delta h(a_w - 1)] = x_{i,1}B. \quad (7)$$

Сумма всех мольных долей $x_{i,1}$ равна

$$\Sigma x_{i,1} = x_{21} + x_{31} + x_{41} + x_{51} + \ldots = x_{21} + x_{21}B + x_{21}B^2 + x_{21}B^3 + \ldots = x_{21}/(1 - B), \quad (8)$$

где суммирование проводится как для геометрической прогрессии при условии, что $B < 1$.

Вычисление молярных концентраций компонентов органической фазы c_i проводится по уравнению

$$c_i = x_i d \times 10^3/\Sigma x_i M_i, \quad (9)$$

где d – плотность органической фазы, M_i – молекулярная масса компонента i. При расчете $\Sigma x_i M_i$ также надо учитывать последовательное присоединение молекул кислоты к полусольвату

$$\Sigma x_{i,1}M_{i,1} = x_{21}M_{21} + x_{31}M_{31} + x_{41}M_{41} + x_{51}M_{51} + \ldots = x_{21}M_{21} + x_{21}B(M_{21} + M_a + M_w\Delta ha_w) + x_{21}B^2[M_{21} + 2(M_a + M_w\Delta ha_w)] + x_{21}B^3[M_{21} + 3(M_a + M_w\Delta ha_w)] + \ldots = x_{21}M_{21}/(1 - B) + x_{21}BD/(1 - B)^2, \quad (10)$$

где $D = M_a + M_w\Delta ha_w$. Здесь суммирование проводится для ряда вида

$$aqb + 2aq^2b + 3aq^3b + 4aq^4b + \ldots = (aqb)/(1 - q)^2. \quad (11)$$

При расчете общей концентрации кислоты в органической фазе используется уравнение

$$c_a = c_{0.5} + c_{11} + c_{12} + 2c_{21} + 3c_{31} + 4c_{41} + \ldots. \quad (12)$$

В уравнении (12) необходимо найти сумму

$$\Sigma ic_{i1} = 2c_{21} + 3c_{31} + 4c_{41} + \ldots = 2c_{21} + 3c_{21}B + 4c_{21}B^2 + 5c_{21}B^3 + \ldots = 2c_{21}/(1 - B) + c_{21}B/(1 - B)^2, \quad (13)$$

где также использовано уравнение (11).

Для расчета общей концентрации воды в органической фазе используется уравнение

$$c_w = c_{wf} + c_{0.5}h_{0.5}a_w + c_{12}h_{12}a_w + c_{21}h_{21}a_w + c_{31}h_{31}a_w + c_{41}h_{41}a_w + \ldots, \quad (14)$$

где c_{wf} – концентрация свободной (не связанной в сольваты) воды. Здесь также необходимо вычислить сумму

$$\Sigma c_{i1}h_{i1}a_w = c_{21}h_{21}a_w + c_{21}B(h_{21}a_w + \Delta ha_w) + c_{21}B^2(h_{21}a_w + 2\Delta ha_w) + c_{21}B^3(h_{21}a_w + 3\Delta ha_w) + c_{21}B^4(h_{21}a_w + 4\Delta ha_w) + \ldots = c_{21}h_{21}a_w/(1 - B) + c_{21}B\Delta ha_w/(1 - B)^2, \quad (15)$$

где при суммировании также использовано уравнение (11). Тогда уравнение (14) переходит в

$$c_w = c_{wf} + c_{0.5}h_{0.5}a_w + c_{12}h_{12}a_w + c_{21}h_{21}a_w/(1 - B) + c_{21}B\Delta ha_w/(1 - B)^2. \quad (16)$$

Оптимизацию набора констант проводим в два этапа. На первом этапе ищем минимум суммы квадратов отклонений $\Sigma(1 - \Sigma x_i)^2$. Для этого находим Σx_i

$$\Sigma x_i = x_{tf} + x_{wf} + x_{0.5} + \Sigma x_{ij}. \quad (17)$$

Мольную долю свободного ТБФ x_{tf} вычисляем по его активности a_t:

$$x_{tf} = a_t/(1 + 0.0489a_w^{5.5}), \quad (18)$$

где в правой части в скобке представлено выражение для расчета коэффициента активности ТБФ в бинарной системе H_2O–ТБФ [5].

Для расчета мольной доли воды, не связанной в сольваты, x_w использовано уравнение, аналогичное найденному ранее для расчета мольной доли воды в тройной системе H_2O–ТБФ–разбавитель [5]:

$$x_w = K_1\varphi_t a_w\exp(b_1\varphi_t^n + b_a\varphi_a^n) + k_2[K_1\varphi_t a_w\exp(b_1\varphi_t^n + b_a\varphi_a^n)]^2, \quad (19)$$

где φ_t и φ_a – объемные доли ТБФ и кислоты: $\varphi_t = c_tV_t/(c_tV_t + c_aV_a)$; при расчете использованы значения $V_t = 273.9$ см^3 [6] и $V_a = 43.3$ см^3, найденное по плотностям органической фазы, и $n = 2.15$. В уравнение (19) в скобку с экспонентой добавлен второй член, необходимый для описания роста концентрации воды, который наблюдается в последних шести точках табл. 1. При расчете активности кислоты и активности воды использовали данные работы [7].

На втором этапе оптимизации набора констант сначала были вычислены общие молярные концентрации ТБФ (c_{tp}), воды (c_{wp}) и кислоты (c_{ap}) по уравнениям:

$$c_{tp} = c_{tf} + \Sigma jc_{ij} + 3c_{0.5}, \quad (20)$$

$$c_{wp} = c_{wf} + \Sigma h_{ij}a_w c_{ij} + h_{0.5}a_w c_{0.5}, \quad (21)$$

$$c_{ap} = \Sigma ic_{ij}. \quad (22)$$

Далее рассчитывали средние квадратичные относительные отклонения

$$\delta_t = 100\{\Sigma[(c_{tp} - c_t)/c_t]^2/(k - 1)\}^{0.5}, \quad (23)$$

$$\delta_w = 100\{\Sigma[(c_{wp} - c_w)/c_w]^2/(k - 1)\}^{0.5}, \quad (24)$$

$$\delta_a = 100\{\Sigma[(c_{ap} - c_a)/c_a]^2/(k - 1)\}^{0.5}. \quad (25)$$

где $k = 32$ – число экспериментов.

После этого проводили второй этап оптимизации. Так как изменение любой константы приво-

Таблица 2. Расчет равновесия в системе H_2O–HNO_3–ТБФ

Водная фаза	Органическая фаза, расчетные величины			
c (HNO_3), моль/л	c_{ap} (HNO_3), моль/л	c_{wp} (H_2O), моль/л	c_{tp} (ТБФ), моль/л	Σx_i
0.1	0.033	3.771	3.41	1.044
0.2	0.103	3.714	3.40	1.034
0.3	0.195	3.640	3.39	1.022
0.4	0.301	3.567	3.38	1.011
0.5	0.414	3.489	3.37	1.001
0.6	0.523	3.418	3.36	0.991
0.7	0.630	3.361	3.35	0.983
0.8	0.728	3.302	3.33	0.976
0.9	0.822	3.250	3.32	0.970
1	0.912	3.200	3.31	0.966
1.5	1.271	2.977	3.27	0.961
2	1.540	2.771	3.24	0.960
2.5	1.767	2.582	3.22	0.958
3	1.979	2.381	3.20	0.960
3.5	2.178	2.189	3.18	0.958
4	2.370	1.981	3.16	0.967
4.5	2.541	1.801	3.14	0.971
5	2.693	1.643	3.13	0.976
5.5	2.823	1.512	3.11	0.979
6	2.938	1.409	3.10	0.981
6.5	3.042	1.334	3.09	0.980
7	3.137	1.278	3.08	0.979
7.5	3.229	1.243	3.07	0.976
8	3.324	1.223	3.05	0.974
8.5	3.424	1.218	3.04	0.972
9	3.532	1.226	3.02	0.967
9.5	3.651	1.243	3.00	0.966
10	3.778	1.264	2.98	0.967
11	4.066	1.333	2.93	0.960
12	4.425	1.416	2.87	0.974
13	4.828	1.497	2.79	0.994
14	5.321	1.586	2.71	1.035
Среднее отклонение	$\delta_a = 2.43\%$	$\delta_w = 2.57\%$	$\delta_t = 0.308\%$	$\Delta x = 0.030$

дило обычно к разнонаправленному изменению δ_w и δ_a, то был использован критерий оптимизации $\delta = \{0.5[(\delta_w/3)^2 + (\delta_a/1.5)^2]\}^{0.5}$, причем применяли ограничение $\Delta x = \{[\Sigma(1 - \Sigma x_i)^2]/(k-1)\}^{0.5} < 0.03$.

Результаты расчета представлены в табл. 2 для следующего набора констант: $K_{0.5} = 0.086$, $h_{0.5} = 3.5$, $K_{11} = 0.2644$, $K_{12} = 1.849$, $h_{12} = 1.35$, $K_{21} = 0.000100$, $h_{21} = 1.147$, $K = 0.000895$, $\Delta h = 4.079$, $K_1 = 0.0983$, $b_1 = 1.655$, $k_2 = 0.143$, $b_a = 23.92$. Получено значение $\delta = 1.294$, что не сильно отличается от идеального 1.

Сравнение табл. 2 и 1 показывает, что использованная модель адекватно описывает экспериментальные данные. Значения $K_1 = 0.0983$, $b_1 = 1.655$, $k_2 = 0.143$ лежат в допустимом диапазоне изменения этих констант [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Davis W., Mrochek J., Hardy C.J.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 2001.
2. *Розен А.М., Власов В.С.* // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. С. 1661.
3. *Михайлов В.А., Морозова О.А., Чижевская С.В. и др.* // Там же. 2002. Т. 47. С. 483.
4. *Sinegribova O., Ochkin A., Baquero E. Proc.* International Solvent Extraction Conf. ISEC'96. Melbourne, Australia, 1996. V. 1. P. 395.
5. *Гладилов Д.Ю., Нехаевский С.Ю., Очкин А.В.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. С. 2172.
6. *Девис В., Мрочек Дж.* // Химия экстракции. Докл. междунар. конф. Гётеборг, Швеция. 27 августа – 1 сентября 1966 года / Под ред. А.А. Пушкова. М.: Атомиздат, 1971. С. 152.
7. *Davis W., de Bruin H.J.* //J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. P. 1069.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1992–1994

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИИ КАТИОНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО СОРБЕНТА С УЧЕТОМ ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ДЕСОРБЦИИ

© 2009 г. Е. Р. Щукин*, З. Л. Шулиманова*, Г. Н. Герасимов*, В. Ф. Громов*, Л. И. Трахтенберг*, **

*ГНЦ РФ ФГУП "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

**Российская академия наук, Институт химический физики им. Н.Н. Семенова, Москва

E-mail: trakh@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 05.11.2008 г.

Проведено моделирование протекающего в кинетическом режиме процесса сорбции нескольких видов катионов, обладающих различным сродством к адсорбционным группам сорбента, из разбавленного неподвижного жидкого раствора на поверхности плоского сорбента. Получены формулы, позволяющие оценить зависимость поверхностной концентрации адсорбированных катионов от времени с учетом процессов удаления с поверхности сорбента как свободных, так и содержащих катионы адсорбционных групп. Определена степень подавления адсорбции анализируемого катиона в присутствии других катионов, способных занимать вакантные места на поверхности сорбента. Получено удовлетворительное согласие результатов расчетов с экспериментальными данными.

Селективные сорбенты получают, закрепляя на поверхности подложек специфические адсорбционные центры, например, молекулы краун-эфиров, образующие стабильные комплексы с катионами [1, 2]. Такие сорбенты имеют большое практическое значение и используются, в частности, для извлечения из водных растворов катионов радиоактивных и тяжелых металлов.

Моделирование диффузионно-кинетического процесса адсорбции катионов из разбавленного неподвижного жидкого раствора на поверхности плоского сорбента было проведено в работах [2–4]. Показано [4], что процесс сорбции протекает в чисто кинетическом режиме при временах t, удовлетворяющих условию $z_i^{1/2} \ll 1$, где $z_i = h_i^2 t / D_i$, $h_i = k_i N_0$, k_i – константа скорости образования комплекса i-го катиона с адсорбционным центром, N_0 – концентрация свободных адсорбционных центров на поверхности сорбента в начальный момент времени $t = 0$, D_i – коэффициент диффузии катионов. При $z_i^{1/2} \ll 1$ объемную концентрацию катионов $n_i^{(v)}$ у поверхности сорбента с точностью до малых членов, пропорциональных $z_i^{1/2}$, можно считать равной концентрации катионов $n_{i0}^{(v)}$ в объеме раствора. В случае чисто кинетического режима сорбции все свободные адсорбционные центры на поверхности сорбента заполняются при $k_i n_{i0}^{(v)} t \geq 3$.

Проведенное в [4] сравнение теоретических и экспериментальных результатов показало, что адсорбция катионов на поверхности пленки, содержащей краун-эфиры, протекает в кинетическом режиме. В то же время экспериментальные данные [3] свидетельствуют о том, что наряду с сорбцией катионов происходит их удаление с поверхности. Этот процесс может реализоваться как путем диссоциации комплекса иона с краун-эфиром на поверхности сорбента, так и в результате отрыва комплекса "ион – краун-эфир" от этой поверхности. Принимая во внимание высокую прочность связей ионов с краун-эфирами [5], можно пренебречь процессом диссоциации комплексов. Таким образом, удаление катионов с поверхности сорбента в данном случае происходит почти исключительно вследствие отрыва краун-эфиров, содержащих ионы, от поверхности сорбента. Следует учитывать также отрыв от поверхности не только ионных краун-эфирных комплексов, но и свободных краун-эфирных групп, слабо связанных с сорбентом.

В данной работе рассматривается адсорбция n видов катионов из неподвижного раствора на поверхности плоской пластины сорбента, содержащей адсорбционные центры одного типа, которыми являются краун-эфирные группы. Как указано выше, можно считать, что адсорбция протекает в кинетическом режиме, с учетом влияния на интенсивность сорбции процесса заполнения адсорбционных центров катионами. Уменьшение поверхностной концентрации свободных адсорбционных центров может происхо-

дить в результате их заполнения катионами, а также их отрыва от поверхности сорбента. При этом предполагается, что концентрация ионов мала настолько, что можно пренебречь взаимодействием катионов друг с другом, как в растворе, так и на поверхности сорбента. Таким образом, отрицательное влияние двойного слоя на процесс адсорбции не учитывается. Сорбция катионов протекает при $z_i^{1/2} \ll 1$, что позволяет полагать $n_i^{(v)} \approx n_{i0}^{(v)}$, где индекс i обозначает вид катиона (в данном случае $i = 1, 2, ..., n$).

Для концентрации катионов металла на поверхности сорбента нетрудно получить следующее выражение:

$$n^{(s)}(t) = N_0 \sum_{i=1}^{n} \frac{\Delta_i}{\lambda - p_i} [\exp(-p_i t) - \exp(-\lambda t)],$$

$$\lambda = p^{(s)} + \sum_{i=1}^{n} \Delta_i, \quad \Delta_i = k_i n_{i0}^{(v)}, \quad n^{(s)} = \sum_{i=1}^{n} n_i^{(s)}.$$

Здесь N_0 – концентрация свободных адсорбционных центров на поверхности сорбента в начальный момент времени $t = 0$, $n_i^{(s)}$ – концентрации катионов металла на поверхности сорбента, $p^{(s)}$ и p_i – константы скорости отрыва свободных адсорбционных центров и катионов от поверхности сорбента.

Результаты экспериментов по осаждению катионов меди и свинца из водных растворов на поверхностях сорбентов, содержащих прочно закрепленные (радиационно-химическим способом) и слабо закрепленные (в результате физической иммобилизации) молекулы краун-эфира, приведены в работе [2]. Осаждение катионов меди Cu^{2+} происходило из водного раствора с $n_{Cu^{2+}O}^{(v)} = 5 \times 10^{-4}$ моль/л ($n_{Cu^{2+}O}^{(v)} = 3 \times 10^{17}$ см$^{-3}$) на поверхности полимерной матрицы с закрепленными на ней молекулами 15-краун-5. Удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных результатов работы [2] по осаждению катионов Cu^{2+} в случае прочно закрепленных молекул краун-эфира было получено при $\Delta_1 = 2.06 \times 10^{-3}$ с$^{-1}$, $p_1 = p^{(s)} = 0$, а в случае слабо закрепленных – при $\Delta_1 = 2.06 \times 10^{-3}$ с$^{-1}$, $p_1 = p^{(s)} = 0.07$ мин$^{-1}$ (см. табл. 1).

В табл. 1 приведены зависимости относительной концентрации ($\tilde{n}_1^{(s)}(t) = n_1^{(s)}(t)/n_1^{(s)}(t)|_{t=3\text{ мин}}$) от времени при $n = 1$. Параметру $\Delta_1 = 2.06 \times 10^{-3}$ с$^{-1}$ при $n_{Cu^{2+}O}^{(v)} = 3 \times 10^{17}$ см$^{-3}$ соответствует значение кинетической константы $k_1 = 7 \times 10^{-21}$ см^3/с или 4.4×10^3 л/(моль с). Отношение ионного радиуса Cu^{2+} к диаметру полости цикла в 15-краун-5 (L)

Таблица 1. Сравнение теоретических (I) и экспериментальных [2] (II) зависимостей относительной концентрации ($\tilde{n}_{Cu^{2+}}^{(s)}$) от времени

t, мин	II	I
$p_1 = p^{(s)} = 0$		
3	1	1
9	2.12	2.17
27	3.23	3.12
$p_1 = p^{(s)} = 0.07$		
3	1	1
10	1.32	1.40
21	0.95	0.85

Таблица 2. Зависимости отношения $n_1^{(s)}/N_0$ от времени в растворе с двумя видами катионов при различных $\Delta_2^{(i)}$

t, мин	$\Delta_2^{(1)}$	$\Delta_2^{(2)}$	$\Delta_2^{(3)}$
10	0.3023	0.2566	0.2201
25	0.5934	0.4174	0.3109
60	0.8847	0.4936	0.3328
90	0.9603	0.4992	0.3333
150	0.9955	0.4999	0.3333

составляет ~0.8, и можно отметить, что полученное значение k_1 по порядку величины близко значениям констант скорости комплексообразования между ионами и краун-эфирами в водных растворах при аналогичной величине L [5].

Можно определить также влияние других катионов на адсорбцию. В табл. 2 представлена зависимость отношения $n_1^{(s)}/N_0$ от времени для анализируемых катионов 1 ($k_1 = 2 \times 10^{-21}$ см^3/с, $n_{10}^{(v)} = 3 \times \times 10^{17}$ см$^{-3}$ ($n_{10}^{(v)} = 5 \times 10^{-4}$ моль/л), $\Delta_1 = k_1 n_{10}^{(v)} = 6 \times \times 10^{-4}$ с$^{-1}$), адсорбируемых из раствора, содержащего примесные катионы 2. При оценке использованы величина кинетической константы примесных катионов $k_2 = 10^{-21}$ см^3/с и их объемная концентрация, равная $n_{20}^{(v)} = 0$ см$^{-3}$ ($\Delta_2^{(1)} = k_2 n_{20}^{(v)} = 0$), $n_{20}^{(v)} = 6 \times 10^{17}$ см$^{-3}$ ($\Delta_2^{(2)} = 6 \times 10^{-4}$ с$^{-1}$), $n_{20}^{(v)} = 1.2 \times \times 10^{18}$ см$^{-3}$ ($\Delta_2^{(3)} = 1.2 \times 10^{-3}$ с$^{-1}$), для случая $p_1 = p_2 = = p^{(s)} = 0$. Расчеты показывают, как поверхностная концентрация анализируемых катионов уменьшается в зависимости от сродства примесных катионов к адсорбционным центрам.

В заключение отметим, что проведенное рассмотрение существенно не только для анализа захвата ионов твердыми краун-эфирными сорбентами, но и для выяснения особенностей сенсорных эффектов при реакции молекул окружающей среды с полупроводниковыми сенсорами. В этом случае активные адсорбционные центры полупроводникового сорбента, ответственные за сенсорный эффект, в частности, поверхностные дефекты решетки, так же, как и краун-эфирные лиганды могут "уходить" с поверхности сенсора, но не в окружающую среду, а в объем полупроводника. Такой диффузионный обмен активными центрами (дефектами решетки) между поверхностью и объемом полупроводника чрезвычайно важен для величины сенсорных эффектов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 06-08-00545, № 08-03-00029, № 08-03-12016-офи) и Федеральным агентством по науке и инновациям (контракт 02.513.11.3177).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Григорьева Г.А., Волков В.И., Потапов В.К. и др.* Ионный обмен. М.: Наука, 1981. С. 91.
2. *Трахтенберг Л.И., Герасимова Г.Н., Громов В.Ф. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 696.
3. *Трахтенберг Л.И., Щукин Е.Р., Герасимов Г.Н. и др.* // Хим. физика. 2006. Т. 25. С. 50.
4. *Герасимов Г.Н., Щукин Е.Р., Громов В.Ф. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. С. 1819.
5. *Coxand B.G., Schneider H.* // Pure and Appl. Chem. 1990.V. 62. P. 2259.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1995–1997

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ L-ГЛУТАМИНА В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОН

© 2009 г. С. Н. Гридчин, П. А. Ромодановский, Н. Г. Дмитриева

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: sergei_gridchin@mail.ru

Поступила в редакцию 17.10.2008 г.

При 298.15 K измерены энтальпии растворения L-глутамина в воде и водных растворах гидроксида калия. Рассчитаны стандартные энтальпии образования аминокислоты и продуктов реакций ее протонирования и диссоциации в водном растворе.

Термодинамические характеристики кислотно-основных равновесий в водных растворах L-глутамина определялись рядом авторов [1–5]. В то же время, в литературе отсутствуют какие-либо сведения о величине стандартной энтальпии образования L-глутамина в водном растворе. Эта важная информация может быть получена, в частности, в результате калориметрического измерения энтальпий растворения кристаллической аминокислоты в воде и водных растворах гидроксида калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован моногидрат L-глутамина квалификации "х. ч.". Растворы KOH готовили из реактива марки "х. ч.". Концентрацию рабочих растворов устанавливали обычными титриметрическими методами.

При 298.15 K измерены энтальпии растворения L-глутамина в воде и водных растворах гидроксида калия (табл. 1, 2). Для определения энтальпий растворения использовали прецизионный калориметр с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [6]. Все детали калориметра, соприкасающиеся с агрессивной средой, были изготовлены из металлического тантала и тефлона. Работу калориметра проверяли по энтальпии растворения хлорида калия в воде. Согласование экспериментально измеренных величин с наиболее надежными литературными данными [7] свидетельствовало об отсутствии заметных систематических ошибок в работе калориметра.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс растворения аминокислоты в воде может быть представлен следующей схемой:

$$HL \cdot H_2O(кр.) = HL\ (р\text{-}р, nH_2O) + H_2O(ж). \quad (1)$$

Стандартные энтальпии образования HL при различных разведениях n определяются уравнением:

$$\Delta_f H^\circ(HL, р\text{-}р, nH_2O, 298.15\ K) = \Delta_f H^\circ(HL \cdot H_2O, кр., 298.15\ K) - \Delta_f H^\circ(H_2O, ж, 298.15\ K) + \Delta_{sol} H_1^\circ,$$

где $\Delta_{sol} H_1^\circ$ – энтальпии растворения аминокислоты в воде, измеренные в настоящей работе (табл. 1); $\Delta_f H^\circ(HL \cdot H_2O, кр., 298.15\ K)$ – стандартная энтальпия образования аминокислоты в кристаллическом состоянии, значение которой может быть расчитано на основании уравнения:

$$C_5H_{10}N_2O_3 \cdot H_2O + 6O_2 = 5CO_2 + 6H_2O + N_2,$$

$$\Delta_f H^\circ(HL \cdot H_2O, кр., 298.15\ K) = 5\Delta_f H^\circ(CO_2, г, 298.15\ K) + 6\Delta_f H^\circ(H_2O, ж, 298.15\ K) - \Delta_c H^\circ(HL \cdot H_2O, кр., 298.15\ K),$$

где $\Delta_c H^\circ(HL \cdot H_2O, кр., 298.15\ K) = -2572.30 \pm 0.60$ кДж/моль – стандартная энтальпия сгорания,

Таблица 1. Тепловые эффекты растворения L-глутамина в воде при 298.15 K

m(HL), г	c(HL) × 10^2, моль/кг	n	$\Delta_{sol}H_1$, кДж/моль
0.007635	0.1167	47553	18.90
0.007875	0.1204	46091	18.96
0.008410	0.1286	43152	18.91
0.009165	0.1401	39610	18.85
0.010595	0.1619	34277	18.93
0.020415	0.3122	17775	18.91
0.047800	0.7314	7587	18.55
0.050215	0.7684	7222	18.86
0.071605	1.0963	5062	19.07
0.080535	1.2332	4500	18.94
0.091720	1.4049	3950	18.92
0.135705	2.0806	2667	19.07

Таблица 2. Тепловые эффекты растворения L-глутамина в водных растворах гидроксида калия при 298.15 K

m(HL), г	c(KOH), моль/л	$\Delta_{sol}H_2$, кДж/моль
0.010185	0.0232	4.310
0.011810	0.0241	4.311
0.012350	0.0244	4.324
0.017720	0.0272	4.300
0.025065	0.0310	4.342
0.029800	0.0334	4.351
0.033125	0.0352	4.330
0.039320	0.0384	4.320
0.049785	0.0436	4.341
0.008700	0.1881	4.304
0.010640	0.1881	4.352
0.013855	0.1881	4.334

приведенная в работе [8]; $\Delta_f H°(CO_2, г, 298.15\ K) = -393.51 \pm 0.05$ кДж/моль и $\Delta_f H°(H_2O, ж, 298.15\ K) = -285.83 \pm 0.04$ кДж/моль [9]; $\Delta_f H°(HL \cdot H_2O, кр., 298.15\ K) = -1110.23 \pm 0.62$ кДж/моль.

В связи с большой величиной разведения и отсутствием концентрационной зависимости среднее значение $\Delta_{sol}H_1^\circ = 18.91 \pm 0.09$ кДж/моль характеризует не только энтальпию растворения в указанной области концентраций, но и равна также первой интегральной теплоте растворения. Найденная величина $\Delta_f H°(HL, р\text{-}р, \infty H_2O, 298.15\ K) = -805.49 \pm 0.63$ кДж/моль позволяет рассчитать стандартные энтальпии образования частиц H_2L^+ и L^-:

$$HL(р\text{-}р, \infty H_2O) + H^+(р\text{-}р, \infty H_2O) = H_2L^+(р\text{-}р, \infty H_2O), \quad (2)$$

$$HL(р\text{-}р, \infty H_2O) = H^+(р\text{-}р, \infty H_2O) + L^-(р\text{-}р, \infty H_2O), \quad (3)$$

$$\Delta_f H°(H_2L^+, р\text{-}р, \infty H_2O, 298.15\ K) = \Delta_f H°(HL, р\text{-}р, \infty H_2O, 298.15\ K) + \Delta_{prot}H°, \quad (4)$$

$$\Delta_f H°(L^-, р\text{-}р, \infty H_2O, 298.15\ K) = \Delta_f H°(HL, р\text{-}р, \infty H_2O, 298.15\ K) + \Delta_{dis}H°, \quad (5)$$

где $\Delta_{prot}H° = -2.65 \pm 0.13$ и $\Delta_{dis}H° = 40.66 \pm 0.24$ кДж/моль – стандартные энтальпии реакций протонирования (2) и диссоциации (3) L-глутамина в водном растворе, найденные калориметрически с использованием методики, описанной ранее [5]; $\Delta_f H°(H_2L^+, р\text{-}р, \infty H_2O, 298.15\ K) = -808.14 \pm 0.64$ кДж/моль и $\Delta_f H°(L^-, р\text{-}р, \infty H_2O, 298.15\ K) = -764.83 \pm 0.67$ кДж/моль.

При растворении L-глутамина в водном растворе гидроксида калия одновременно реализуются процессы (1) и

$$HL\ (р\text{-}р, nH_2O) + OH^-\ (р\text{-}р, nH_2O) = L^-\ (р\text{-}р, nH_2O) + H_2O(ж), \quad (6)$$

$$\Delta_{sol}H_2(I) = \Delta_{sol}H_1(I) + \Delta_{neut}H(I),$$

где $\Delta_{sol}H_2(I)$ – энтальпии растворения кристаллической аминокислоты в водных растворах гидроксида калия (табл. 2); $\Delta_{sol}H_1(I)$ и $\Delta_{neut}H(I)$ – энтальпии процессов (1) и (6) соответственно. Для экстраполяции концентрационных тепловых эффектов на нулевое значение ионной силы может быть использовано уравнение с одним индивидуальным параметром [10]:

$$\Delta_{sol}H_2(I) - \Delta z^2\Psi(I) = \Delta_{sol}H_2^\circ + bI,$$

здесь $\Delta_{sol}H_2(I)$, $\Delta_{sol}H_2^\circ$ – изменение энтальпии соответственно при конечной и нулевой ионных силах; b – эмпирический коэффициент; Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и реагирующих частиц (в данном случае $\Delta z^2 = 0$); $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически [10]. Полученное значение $\Delta_{sol}H_2^\circ = 4.32 \pm 0.01$ кДж/моль позволяет рассчитать стандартную энтальпию образования частиц H_2L^+, HL и L^- в водном растворе в соответствии с уравнениями (4), (5) и:

$$\Delta_f H°(L^-, р\text{-}р, \infty H_2O, 298.15\ K) = \Delta_f H°(HL \cdot H_2O, кр, 298.15\ K) + \Delta_f H°(OH^-, р\text{-}р, \infty H_2O, 298.15\ K) + \Delta_{sol}H_2^\circ - 2\Delta_f H°(H_2O, ж, 298.15\ K), \quad (7)$$

где $\Delta_f H°(OH^-, р\text{-}р, \infty H_2O, 298.15\ K) = -230.04 \pm 0.08$ кДж/моль [9]; $\Delta_f H°(H_2O, ж, 298.15\ K) = -285.83 \pm 0.04$ кДж/моль [9]; $\Delta_f H°(L^-, р\text{-}р, \infty H_2O, 298.15\ K) = -764.29 \pm 0.63$, $\Delta_f H°(HL, р\text{-}р, \infty H_2O, 298.15\ K) = -804.95 \pm 0.67$ и $\Delta_f H°(H_2L^+, р\text{-}р, \infty H_2O, 298.15\ K) = -807.60 \pm 0.68$ кДж/моль.

В качестве наиболее вероятных могут быть приняты средние взвешенные значения из результатов, полученных с использованием двух независимых определений:

$$\Delta_f H°(H_2L^+, р\text{-}р, \infty H_2O, 298.15\ K) = -807.89 \pm 0.47\ кДж/моль,$$

$$\Delta_f H°(HL, р\text{-}р, \infty H_2O, 298.15\ K) = -805.24 \pm 0.46\ кДж/моль,$$

$$\Delta_f H°(L^-, р\text{-}р, \infty H_2O, 298.15\ K) = -764.54 \pm 0.46\ кДж/моль.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gergely A., Nagypal I., Farkas E.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. V. 37. P. 551.
2. *Arena G., Conato C., Contino A., Pulidori F.* // Ann. Chim. 1998. V. 88. P. 1.
3. *Baxter A.C., Williams D.R.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. P. 1117.
4. *Rodante F., Fantauzzi F.* // Thermochim. Acta. 1989. V. 141. P. 297.
5. *Гридчин С.Н., Ромодановский П.А., Пырэу Д.Ф.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 1. С. 156.
6. *Ромодановский П.А., Воробьев П.Н., Дмитриева Н.Г., Гридчин С.Н.* // Там же. 2007. Т. 81. № 12. С. 2302.
7. *Parcker W.B.* Thermal Properties of Aqueous Uni-univalent Electrolytes. Washington: NSRDS-NBS, 1965. B. 2. P. 342.
8. *Toshio B., Hund H.* // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 1168.
9. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ АН СССР, 1965–1982. Вып. I–X.
10. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 10, с. 1998–2000

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49/.8:532.77:546.171.1/.39/.47/.56

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭВТОНИЧЕСКИХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТЕТРААММИАКАТОВ ЦИНКА И МЕДИ ПРИ 293–323 K

© 2009 г. А. А. Перетрутов, М. Н. Чубенко, П. П. Ким

Дзержинский политехнический институт (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева

E-mail: sekretar@dfngtu.nnov.ru

Поступила в редакцию 21.11.2008 г.

Для системы $CuO–ZnO–NH_3–NH_4Cl–H_2O$ в интервале концентраций аммиака 1.16–13.36 моль/л при температурах 293–323 K экспериментально определены плотность, вязкость, поверхностное натяжение, удельная электропроводность доэвтонических и эвтонических растворов. Рассчитаны коэффициент объемного расширения, энергия активации вязкого течения жидкости, парахор и ортохор, степень диссоциации и константы равновесия.

Гидрометаллургические способы переработки цинк-медьсодержащих руд, промежуточных продуктов, отходов тесно связаны с уровнем знаний о природе и свойствах аммиачно-аммонийных систем. Особый интерес представляют малоизученные концентрированные и многокомпонентные растворы цинка и меди. Изучение свойств таких систем имеет большое значение как для использования на практике, так и для развития теории растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Свойства полученных растворов аммиакатов меди и цинка были определены по известным методикам (плотность – пикнометрическим методом, вязкость – с помощью вискозиметров ВПЖ, поверхностное натяжение – методом Ребиндера, удельную электропроводность – с помощью кондуктометра ЛК-2) [1] при температурах 293–323 K. Обработка результатов с расчетом парахора, ортохора, энергии активации вязкого течения жидкости, коэффициента объемного расширения проведена в соответствии с [2, 3].

В равновесных растворах вблизи эвтонических точек физико-химические свойства проявляют экстремальный характер. Для подтверждения наличия эвтоник было проведено изучение указанных физико-химических свойств доэвтонических, эвтонических и заэвтонических растворов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследований для концентрации аммиака в исходном растворе 1.16–13.36 моль/л, хлорида аммония 5.08 моль/л при 293 K и в интервале 293–323 K для 2.88 моль/л аммиака представлены в таблице. Как видно, значения плотности, вязкости, поверхностного натяжения, удельной электропроводности в направлении эвтоники возрастают, в послеэвтонических точках – уменьшаются. На основании полученных значений удельной электропроводности были рассчитаны величины эквивалентной электропроводности, константы равновесия, степени диссоциации эвтонических медь-цинк-амиачно-хлоридных растворов (таблица).

Удельная электропроводность с увеличением концентрации аммиака в исходном растворе при постоянной концентрации хлор-иона (5.08 моль/л) имеет тенденцию к снижению, несмотря на увеличение суммарной концентрации растворенных металлов от 0.37 (в 1.16 моль/л аммиаке) до 2.87 моль/л (в 13.36 моль/л аммиаке) при 293 K. Степень диссоциации эвтонических медь-цинк-амиачно-хлоридных растворов уменьшается с увеличением содержания ионов меди и цинка в растворах, так как с повышением концентрации вероятность взаимной встречи ионов в растворе и их воссоединения в недиссоциированные молекулы возрастает. Константа равновесия с увеличением концентрации аммиака и соответственно повышением содержания комплексообразующих металлов растет, достигает максимума при 2.88 моль/л аммиака, затем резко снижается. Поскольку в эвтонических точках концентрация цинка значительно превышает концентрацию меди, характер протекающих процессов диссоциации будет определять расщепление комплексного соединения цинка на хлор-анион и тетрааммиакатный комплекс с положительным зарядом.

По полученным значениям физико-химических величин были рассчитаны критерии (парахор, ортохор, коэффициент объемного расширения, энергия активации вязкого течения жидкости), характеризующие свойства медь-цинк-

Физико-химические свойства эвтонических медь-цинк-аммиачно-хлоридных растворов

c, моль/л	T, K	$[Cu^{2+}]$, моль/л	$[Zn^{2+}]$, моль/л	Физико-химические параметры						
				$\rho \times 10^{-3}$, кг/м^3	$\eta \times 10^6$, м^2/с	$\sigma \times 10^3$, Н/м	κ, Ом/м	λ, Ом см^2/г-экв	α	K
1.16	293	0.007	0.353	1.0756	0.9864	76.39	33.88	174.6	0.58	1.32
1.16	293	0.027	0.347	1.079	0.9897	78.2	34.13	175.62	0.58	1.35
1.16	293	0.042	0.320	1.0746	0.9881	75.17	31.4	162.22	0.54	1.12
2.88	293	0.044	0.745	1.0799	0.9965	78.81	20.3	217.25	0.78	3.35
2.88	293	0.060	0.727	1.0823	1.021	80	23.89	255.86	0.92	4.87
2.88	293	0.118	0.652	1.077	0.9987	77.6	19.8	213.09	0.77	3.06
2.88	303	0.024	0.872	1.0834	0.9648	75.4	24.32	253.19	0.77	3.00
2.88	303	0.098	0.829	1.0879	0.9754	76.2	26.35	272.32	0.83	4.46
2.88	303	0.150	0.792	1.0853	0.9692	74.4	22.91	235.94	0.72	2.44
2.88	313	0.110	1.025	1.0867	0.9567	72.6	26.92	264.43	0.69	2.32
2.88	313	0.145	0.997	1.0876	0.96	73.7	28.34	277.87	0.73	2.60
2.88	313	0.323	0.766	1.087	0.9488	72	27.0	268.47	0.71	2.40
2.88	323	0.157	1.149	1.0936	0.945	73.2	28.84	272.12	0.63	1.80
2.88	323	0.201	1.135	1.0945	0.9521	75.32	29.5	276.49	0.64	1.89
2.88	323	0.266	1.032	1.093	0.9475	74.3	27.25	257.76	0.60	1.26
5.63	293	0.126	1.615	1.1204	1.0674	73.9	26.39	196.78	0.71	3.23
5.63	293	0.145	1.562	1.1267	1.07055	75.3	27.12	203.53	0.73	3.62
5.63	293	0.321	1.377	1.1189	1.0622	74.3	25.85	194.49	0.70	3.08
8.29	293	0.087	2.138	1.181	1.1662	76.99	24.9	57.08	0.19	0.51
8.29	293	0.157	2.100	1.1841	1.1777	78.81	25.2	57.5	0.19	0.51
8.29	293	0.275	1.981	1.1831	1.1497	75.78	23.8	54.38	0.18	0.48
8.29	293	0.480	1.759	1.1821	1.1348	70.32	21.39	48.96	0.16	0.42
10.86	293	0.102	2.547	1.1892	1.290	66.92	20.35	114.6	0.16	0.44
10.86	293	0.205	2.539	1.1899	1.38	70.03	28.28	153.88	0.21	0.83
10.86	293	0.252	2.447	1.1879	1.33	68.08	18.78	104.2	0.14	0.37
13.36	293	0.134	2.692	1.1860	1.44	67.69	19.13	101.32	0.15	0.38
13.36	293	0.220	2.646	1.1883	1.63	71.58	27.16	141.8	0.21	0.76
13.36	293	0.283	2.539	1.1845	1.55	69.25	18.42	98.28	0.14	0.38

Обозначения: c – концентрация аммиака, ρ – плотность, η – вязкость, σ – поверхностное натяжение, κ – удельная электропроводность, λ – эквивалентная электропроводность, α – степень диссоциации, K – константа равновесия.

аммиачно-хлоридных растворов [3]. Расчетная величина энергии активации вязкого течения жидкости ($\Delta E^*_{\text{вязк}}$), содержащей цинк, медно-аммиачно-хлоридный растворы, вычисленная по уравнению:

$$\Delta E^*_{\text{вязк}} = RT\ln(\eta/\eta_0), \qquad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура измерения, K; η_0 – постоянная, не зависящая от температуры; η – динамическая вязкость жидкости, Па с; не превышает 10.9 кДж/моль, что характеризует изученные жидкости как невязкие. Это важно для использования исследуемых растворов в качестве экстрагентов при выщелачивании, так как перекачивание экстрагентов не потребует значительного расхода энергии, кроме того, маловязкие жидкости в диффузионных процессах более эффективны.

Парахор связан с поверхностными силами, силами адгезии и с характеристикой смачиваемости поверхности – углом смачивания. В конечном счете, парахор связан со скоростью пропитки пористого тела и выщелачиванием оксидов металлов [4, 5]. Значение парахора (P_{ch}) находили по уравнению:

$$P_{\text{ch}} = \sigma^{1/4} V_{\text{мол}}, \qquad (2)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости на границе с ее насыщенным паром, Н/м; $V_{мол}$ – молярный объем.

При изменении концентрации хлор-иона, массовой доли аммиака, температуры и увеличении суммарной концентрации ионов меди и цинка значение парахора практически не изменяется (49.95–52.98). Это можно объяснить тем, что под действием содержащихся в растворе комплексных соединений, избыточного количества аммиака и хлорида аммония природа жидкости изменяется незначительно.

Ортохор, характеризующий зависимость между текучестью ($1/\eta$) и удельным объемом жидкости (v), и являющийся наименьшим мольным объемом жидкости, которого можно достигнуть снижением температуры, не зависит от температуры, так как является предельным объемом, рекомендуют [3] рассчитывать по формуле:

$$Or = \frac{\rho_1\eta_1 - \rho_2\eta_2}{\eta_1 - \eta_2}M, \qquad (3)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотность эвтонических растворов при 293 и 323 К, г/см^3; η_1 и η_2 – динамическая вязкость тех же растворов, мПа с; M – кажущаяся мольная масса раствора, определенная по формуле $M = \sum_1^n r_i M_i$, г/моль; r_i – объемные доли компонентов, входящих в состав раствора при 293 К. Вычисление ортохора по формуле (3) свидетельствует о размерности его, не соответствующей физическому содержанию, поэтому истинное выражение ортохора находили по уравнению

$$Or, \text{ м}^3/\text{кмоль} = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\rho_1\eta_1 - \rho_2\eta_2}M. \qquad (4)$$

Расчетные значения ортохора составляют 21.21–26.13 м^3/кмоль.

Коэффициент объемного расширения, характеризующий зависимость объемного расширения жидкости при нагревании от рода вещества и внешних условий, с увеличением концентрации аммиака в растворе, температуры незначительно повышается, так же как и с возрастанием суммарной концентрации ионов меди и цинка (0.38×10^{-4}–$1.48 \times \times 10^{-4}$ К$^{-1}$). Для вычисления коэффициента объемного расширения (β) использовали следующее уравнение:

$$\beta = (\rho_0 - \rho_t)/\rho_0 T, \qquad (5)$$

где ρ_t – плотность жидкости при температуре измерения, г/см^3; ρ_0 – плотность жидкости при 273 К, г/см^3; T – температура измерения, К.

Способность к увеличению объема при нагревании для одной и той же концентрации аммиака и хлорида аммония выше у растворов, содержащих бóльшие количества меди. Полученные данные могут оказаться весьма полезными для расчетов и проектирования процессов электролитического осаждения цинка из высококонцентрированных тетрааммиакатных растворов, полученных из отходов, таких как "зольник" и техническая окись цинка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курс физической химии / Под ред. Я.И. Герасимова. Т. 2. М.: Химия, 1966. 658 с.
2. *Викторов М.М.* Графические расчеты в технологии неорганических веществ. Л.: Химия, 1972. 464 с.
3. *Викторов М.М.* Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. Л.: Химия, 1977. 360 с.
4. *Перетрутов А.А., Горюнов С.И., Чубенко М.Н. и др.* Равновесная растворимость оксидов меди и цинка в аммиачно-аммонийных растворах. М., 1998. 7с.-Деп. ВИНИТИ 21.12.98. № 3797-В98.
5. *Перетрутов А.А., Чубенко М.Н.* // Естественные и технические науки. Неорганическая химия. М.: Компания Спутник+, 2008. № 2 (34). С. 59.

Сдано в набор 17.04.2009 г. Подписано к печати 29.07.2009 г. Формат бумаги 60 × 88$^1/_8$

Цифровая печать Усл. печ. л. 25.0 Усл. кр.-отт. 6.2 тыс. Уч.-изд. л. 25.0 Бум. л. 12.5

Тираж 243 экз. Зак. 642

Учредители: 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