

Том 98, номер 3

ISSN 0044-4537

Март 2024



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

ТОМ 98, НОМЕР 3, 2024

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Самодиффузия и молекулярная ассоциация в бинарной системе циклогексан — метанол при температурах 298 и 323 К <i>В.А. Голубев</i>	3
Термодинамические характеристики процесса термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <i>У.М. Мирсаидов, Дж. Н. Эшов, Ф.А. Хамидов, А.Б. Бадалов</i>	10
Метод описания линии фазового равновесия перфтороктана на основе уравнения Клапейрона — Клаузиуса в диапазоне температур от тройной точки до критической <i>С.В. Рыков, И.В. Кудрявцева</i>	15
Фазовые равновесия жидкость — пар и термодинамические свойства растворов бинарных систем н-пропилбензол — н-алкилбензолы <i>Ю.К. Сунцов, Н.С. Сунцова</i>	27
Трехагрегатные ограниченные системы и их термодинамика <i>Ю.К. Товбин</i>	34

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Произведение растворимости солей двухвалентной меди с двухосновными карбоновыми кислотами <i>А.В. Леванов, А.Э. Чуканова, О.Я. Исайкина</i>	52
Кинетика окисления сплава свинца с сурьмой SSu_3 , модифицированного литием, в твердом состоянии <i>Ш.Ш. Окилов, И.Н. Ганиев, Дж.Х. Джайлоев, Н.М. Муллоева</i>	62
Кинетический расчет сорбции этилового спирта на углеродных материалах <i>А.А. Царева, Т.Е. Литвинова, Д.И. Гапанюк, Л.С. Роде, М.Е. Полторацкая</i>	69

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Физико-химические свойства растворов бис-(трифторметансульфонил)имида лития в сульфолане <i>Л.В. Шеина, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын</i>	81
Влияние структурной изомерии пиридинмонокарбоновых кислот на объемные свойства их буферных растворов <i>Е.Ю. Тюнина, Г.Н. Тарасова</i>	90

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Влияние конформационных состояний на фотофизические свойства
ди-пара-бифенил-бензотиадиазола и его диметилового производного

*Н.М. Сурин, Е.А. Свидченко, М.С. Скоротецкий, В.В. Попова, М.С. Ляникова,
В.А. Постников, Г.А. Юрасик, О.В. Борщев*

99

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Механизм связи нанокластера гидратированного диоксида титана с акваионом кальция

Г.П. Михайлов

108

Особенности кристаллизации аморфных сплавов Al-Ni-Co – редкоземельные металлы

Б.А. Русанов, В.Е. Сидоров

115

Получение наночастиц селенида галлия методом лазерной абляции в жидкости

*В.М. Салманов, А.Г. Гусейнов, М.А. Джафаров, Р.М. Мамедов,
Ф.Ш. Ахмедова, Т.А. Мамедова*

120

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Исследование 1-(4-изогексилфенокси)-3-пропилпиридиний и 1-(4-изогексилфенокси-2-диэтиламинометил)-3-пропилпиридиний бромидов в качестве ингибиторов кислотной коррозии

М.Р. Байрамов, М.А. Джавадов, Г.М. Мехтиева, М.А. Агаева, Г.М. Гасанова, А.Г. Набиева

125

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Особенности удерживания оксимов ароматических карбонильных соединений в условиях
обращенно-фазовой ВЭЖХ

И.Г. Зенкевич, А. Деруиш

132

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

Возможности коронного электрического разряда для глубокой очистки питьевой воды
от фенола и тетрациклина

И.М. Пискарев

147

ФОТОХИМИЯ, МАГНЕТОХИМИЯ, МЕХАНОХИМИЯ

Исследование фотореакции 2-метил-1-фенил-2-сульфанилпропан-1-тиона с помощью
эффектов химической поляризации ядер

Н.А. Кузнецова, Ю.В. Богданова, И.В. Поляков, В.И. Порхун

152

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Ингибирование горения и взрыва метано-воздушных смесей в присутствии угольной пыли

В.В. Азатян, В.М. Прокопенко, С.К. Абрамов

158

УДК 541.8

САМОДИФФУЗИЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ АССОЦИАЦИЯ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ ЦИКЛОГЕКСАН – МЕТАНОЛ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 298 И 323 К

© 2024 г. В.А. Голубев^а

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

*E-mail: vag@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 05.04.2023

После доработки 14.09.2023

Принята к публикации 18.09.2023

Представлены результаты исследования самодиффузии в бинарной системе циклогексан – метанол методом спинного эха ^1H ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля при температурах 298 К (в области ограниченной смешиваемости) и 323 К (во всем составе смешанного растворителя). Согласно полученным данным, концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии циклогексана увеличиваются с ростом концентрации метанола. Однако концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии метанола имеют минимумы. Вместе с тем, согласно данным спектроскопии ^1H ЯМР, наблюдается уменьшение величины химического сдвига протонов ОН-группы в молекуле метанола с ростом концентрации циклогексана и температуры, что указывает на уменьшение степени самоассоциации метанола в системе. В рамках уравнения Стокса – Эйнштейна проведена оценка степени влияния молекулярной ассоциации на самодиффузию метанола в бинарной системе. Показано, что концентрационные зависимости относительного эффективного гидродинамического радиуса метанола имеют максимумы.

Ключевые слова: самодиффузия, молекулярная ассоциация, циклогексан, метанол.

DOI: 10.31857/S0044453724030017, EDN: QQVBFW

ВВЕДЕНИЕ

Коэффициенты самодиффузии являются количественной характеристикой процесса самодиффузии – поступательного движения частиц системы в состоянии ее термодинамического равновесия [1, 2]. Обсуждение возможности использования других терминов, отличных от термина «самодиффузия», представлено, например, в работе [2]. Данные по коэффициентам самодиффузии необходимы при проектировании различных процессов в химической инженерии [3] и, например, фармацевтической промышленности [4, 5]. Вместе с тем данные по концентрационным зависимостям коэффициентов самодиффузии необходимы для развития молекулярно-кинетических теорий раствором путем сравнения полученных на их основе соотношений с экспериментальными данными [3].

В частности, на основе концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии компонентов системы могут быть рассчитаны коэффициенты взаимной диффузии [3, 6].

Наибольший практический и теоретический интерес представляют системы с молекулярной ассоциацией (с сильным отклонением от идеальности) [6]. Согласно теории молекулярной ассоциации [7], в системах формируется надмолекулярная структура, определяемая образованием самоассоциатов и гетероассоциатов компонентов, которая влияет на свойства данных систем, в частности на самодиффузию ее компонентов и растворенных веществ. Исследование влияния молекулярной ассоциации на самодиффузию компонентов и растворенных веществ в бинарных системах представлено в работах [6, 8–14]. Одной из разновидностей

систем с молекулярной ассоциацией являются системы с положительным отклонением от идеальности. В частности, такими системами являются системы инертный компонент — самоассоциированный компонент. Одной из систем с положительным отклонением от идеальности является бинарная система циклогексан — метанол [15]. Вместе с тем, согласно литературным данным, система циклогексан — метанол является расслаивающейся системой с верхней критической точкой около 320 К [16, 17].

Различные физико-химические свойства данной системы исследовались как в ограниченной области смешиваемости, так и выше критической точки [18–34]. Большое количество работ [18–25] посвящено исследованию вязкости, в которых, в частности, отмечается ее аномальное изменение с концентрацией (точка перегиба при критической концентрации около 0.7 мольной доли циклогексана) выше критической температуры (в том числе при температуре 323 К). При этом S-образность концентрационной зависимости вязкости уменьшается с ростом температуры. Однако, как отмечается в работе [25], данное аномальное поведение вязкости наблюдается и в системе бензол — метанол, которая является полностью смешиваемой во всем концентрационном и температурном интервале жидкого состояния. Исследование диффузии в системе циклогексан — метанол в температурном интервале 293–315 К в ограниченной области смешиваемости представлено в работах [26–28]. Предполагается, что аномального поведения диффузии в данной области не наблюдается. Также представлены результаты исследования диффузии в тройной системе циклогексан — толуол — метанол [29, 30]. Как указано в работах [25, 27, 30], молекулярная ассоциация в бинарной системе циклогексан — метанол и тройной системе циклогексан — толуол — метанол определяется самоассоциацией метанола. Также представлены экспериментальные данные по коэффициентам самодиффузии, полученные методом дисперсии Тейлора при температуре 298 К [33] и методом ЯМР при температуре 333 К [34]. В настоящей работе представлено экспериментальное исследование самодиффузии и молекулярной ассоциации компонентов в бинарной системе циклогексан — метанол методом ЯМР при температуре 298 К в ограниченной области смешиваемости и 323 К,

близкой к критической температуре (320 К) во всем составе смешанного растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители: циклогексан (SIGMA-ALDRICH, anhydrous, 99.5%) и метанол (Fischer Scientific UK Limited, HPLC grade, 99.95%) — использовались без дополнительной очистки. Бинарные системы циклогексан — метанол готовились гравиметрическим методом на весах марки AND HR-150AZ с точностью 0.1 мг.

Данные по коэффициентам самодиффузии были получены по методике, использованной в работах [10–12] на спектрометре Bruker Avance III 500 с 5 мм датчиком TBI при использовании программы Bruker dstegp3s для подавления возможной конвекции в образце [1] при температуре 323 К. Температурная стабильность контролировалась блоками Bruker BVT-3000 и BCU-05 (± 0.1 К). Время диффузии составляло 0.1 с. Длительность градиентных импульсов варьировалась в зависимости от состава смеси. Для измерения коэффициентов самодиффузии при температуре 323 К образец предварительно перемешивался в воздушном термостате при температуре 333 К в течение 30 минут. Погрешность измерения коэффициентов самодиффузии не превышала 5%. Данные по коэффициентам самодиффузии в чистых растворителях при температуре 298 К (1.56×10^{-9} м²/с и 2.59×10^{-9} м²/с для циклогексана и метанола соответственно) согласуются с литературными данными [35, 36].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены данные по концентрационным зависимостям коэффициентов самодиффузии компонентов в бинарной системе метанол (А) — циклогексан (В). Согласно полученным данным, величина коэффициентов самодиффузии циклогексана увеличивается с ростом концентрации метанола. Вместе с тем концентрационная зависимость метанола при температуре 323 К имеет минимум в области 0.7 мольной доли циклогексана. Минимум коэффициентов самодиффузии метанола также наблюдается при температуре 298 К в области его низкой концентрации (рис. 1). Следует отметить, что в области концентраций с низким содержанием циклогексана коэффициенты

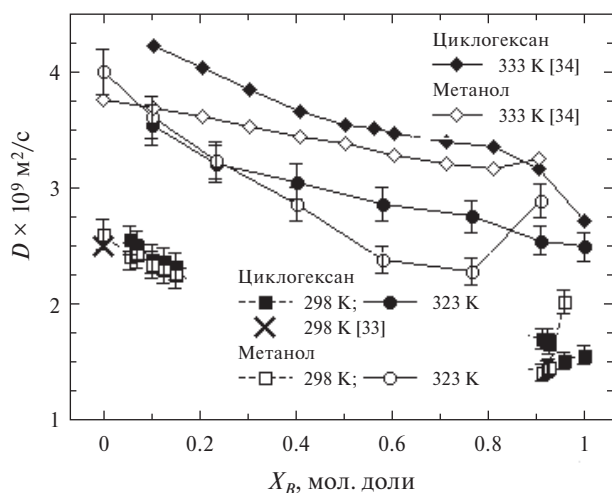


Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии компонентов в бинарной системе метанол – циклогексан при температурах 298, 323 и 333 К (x_B – мольная доля циклогексана).

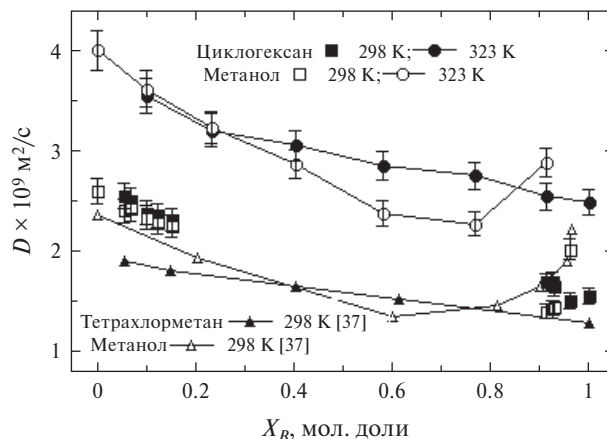


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии компонентов в бинарных системах метанол – циклогексан при температурах 298 и 323 К и метанол – тетрагидрофур при температуре 298 К; x_B – мольная доля циклогексана или тетрагидрофура.

самодиффузии компонентов имеют близкие значения. Полученный результат согласуется с литературными данными по коэффициенту самодиффузии циклогексана при его бесконечном разбавлении в метаноле $((2.5 \pm 0.03) \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре 298 К) [33] (рис. 1). Схожий характер концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии (в пределах экспериментальной ошибки) представлен в работе [34] при температуре 333 К (рис. 1). Однако в данном случае наблюдается увеличение в разнице величин коэффициентов самодиффузии компонентов с ростом концентрации метанола. Как отмечено в работе [34], погрешность измерения коэффициентов самодиффузии составляла 10%. При температуре 333 К на концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии метанола также наблюдается минимум, но менее глубокий, чем при температуре 323 К. Наличие минимума на концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии метанола объясняется изменением его самоассоциации при изменении состава смеси. Таким образом, менее глубокий минимум на концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии метанола при температуре 333 К относительно 323 К может быть связан с его меньшей степенью самоассоциации.

Схожие концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии компонентов

наблюдаются, например, в системе метанол – тетрагидрофур [37] (рис.2). В частности, при описании термодинамических и транспортных свойств данную систему рассматривают как бинарную систему самоассоциированный компонент (метанол) – инертный или активный компонент (тетрагидрофур) [38–40].

Согласно уравнению Стокса – Эйнштейна, коэффициент самодиффузии частицы в жидкости равен:

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta\sigma}, \quad (1)$$

где k_b – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η – вязкость растворителя, $\sigma = cfR/6$ – эффективный гидродинамический радиус частицы [41], c – числовой фактор, учитывающий разницу в размерах частиц компонентов системы, f – числовой фактор, учитывающий отклонение формы частицы от сферической формы, R – радиус сферической частицы, имеющей объем исследуемой частицы. Независимость эффективного гидродинамического радиуса молекул компонента от состава бинарной системы наблюдается, например, в неассоциированной системе тетрагидрофур – ацетон- d_6 [12].

Наличие ОН-групп в структуре молекулы метанола позволяет ему образовывать

самоассоциаты и гетероассоциаты с соразвителями (или растворенными веществами). Как видно из рис. 3, наблюдается значительное изменение химического сдвига протонов, δ , ОН-группы метанола при постоянной величине химического сдвига протонов циклогексана относительно CH_3 -группы метанола. Уменьшение химического сдвига протонов ОН-групп с ростом концентрации циклогексана и температуры указывает на увеличение доли свободных молекул метанола. Схожая концентрационная зависимость химического сдвига ОН-группы метанола наблюдается в системе метанол – тетрахлорметан [42]. Постоянство химического сдвига протонов циклогексана может указывать на отсутствие участия данного компонента в процессах молекулярной ассоциации (самоассоциации и гетероассоциации) в данной системе.

С учетом самоассоциации метанола бинарную систему метанол – циклогексан можно рассматривать как многокомпонентную систему, состоящую из свободных молекул (мономеров) компонентов и самоассоциатов метанола. Однако в эксперименте наблюдается единственный коэффициент самодиффузии компонентов, что в полидисперсных системах соответствует случаю быстрого обмена. В данном случае коэффициенты самодиффузии компонентов могут быть представлены как средние по коэффициентам самодиффузии их самоассоциатов и гетероассоциатов различного состава [1]:

$$D_{A,B} = \sum x_{A_i B_j}^{A,B} D_{A_i B_j}, \quad (2)$$

где $x_{A_i B_j}^{A,B}$ – доля молекул компонентов A и B в ассоциатах $A_i B_j$; $D_{A_i B_j}$ – коэффициенты самодиффузии ассоциатов $A_i B_j$. Применяя уравнение Стокса – Эйнштейна (1) для диффузии свободных молекул и ассоциатов, уравнение (2) запишем в виде [9]:

$$D_{A,B} = \frac{k_b T}{6\pi\eta} \sum x_{A_i B_j}^{A,B} \frac{1}{\sigma_{A_i B_j}} = \frac{k_b T}{6\pi\eta \sigma_{A,B}}, \quad (3)$$

где $\sigma_{A_i B_j}$ – эффективные гидродинамические радиусы ассоциатов $A_i B_j$, $\sigma_{A,B} = 1 / \sum x_{A_i B_j}^{A,B} / \sigma_{A_i B_j}$ – эффективные гидродинамические радиусы компонентов A и B . Эффективный гидродинамический радиус компонента может являться количественной характеристикой степени молекулярной ассоциации компонента в системе.

В данной работе полагается, что эффективный гидродинамический радиус циклогексана равен эффективному гидродинамическому радиусу его молекул (мономеров) во всем составе смешанного растворителя.

Для оценки степени молекулярной ассоциации компонента в системе (в данном случае метанола) уравнение Стокса – Эйнштейна (3) можно записать в относительной форме [41, 43]:

$$\frac{D_B}{D_A} = \frac{\sigma_A}{\sigma_B}. \quad (4)$$

В ряде работ в качестве второго компонента (В), относительно которого проводится оценка степени молекулярной ассоциации компонента, предлагается использовать инертное соединение тетраметилсилан [43], которое может присутствовать в системе, в частности, в дейтерированных растворителях. В данной работе в качестве стандартного соединения использовался инертный компонент бинарной системы – циклогексан. Предполагается также, что эффективный гидродинамический радиус молекул циклогексана незначительно зависит от состава смешанного растворителя. Как видно из рис. 4, концентрационная зависимость относительного эффективного гидродинамического радиуса, как и коэффициента самодиффузии метанола, имеет экстремум (в данном случае максимум) в области 0.7 мольной доли циклогексана при температуре 323 К. При температуре 298 К максимум величины эффективного гидродинамического радиуса также наблюдается в области концентраций с низким содержанием метанола. Согласно представленным в работе [34] данным по коэффициентам самодиффузии при температуре 333 К, максимум относительного эффективного гидродинамического радиуса метанола в области 0.7 мольной доли циклогексана менее выражен, чем при температуре 323 К (рис. 4). Менее выраженный максимум при температуре 333 К может быть связан с большей разницей между величинами коэффициентов самодиффузии компонентов в области с низким содержанием циклогексана, которая определяет величину относительного эффективного гидродинамического радиуса метанола в данной области. Меньшая величина максимума при 333 К может быть также связана

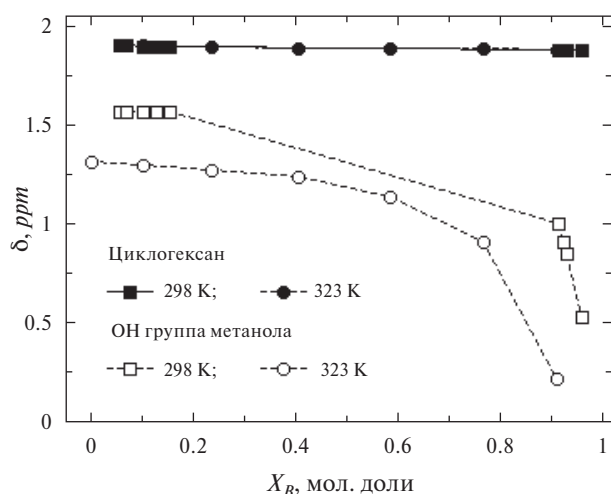


Рис. 3. Концентрационные зависимости химических сдвигов протонов ОН-группы метанола и протонов в молекуле циклогексана относительно CH_3 -группы метанола при температурах 298 и 323 К; X_B — мольная доля циклогексана.

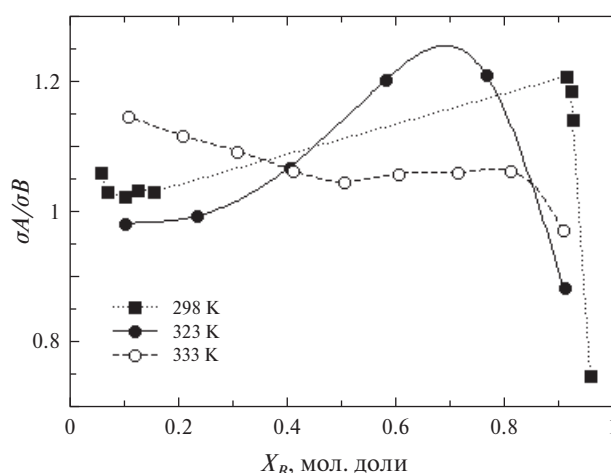


Рис. 4. Концентрационные зависимости относительного эффективного гидродинамического радиуса метанола в бинарной системе метанол — циклогексан при температурах 298, 323 и 333 К; X_B — мольная доля циклогексана.

с меньшей степенью самоассоциации метанола по сравнению с температурами 298 и 323 К.

Концентрационная зависимость относительного эффективного гидродинамического радиуса метанола, как и химического сдвига протонов ОН-групп, отражает изменение распределения самоассоциатов метанола при изменении состава системы. Однако, в отличие от изменения химического сдвига протонов ОН-групп, изменение относительного эффективного гидродинамического радиуса будет определяться не только долей самоассоциатов (определяющих долю свободных ОН-групп), но и их формой. Максимум эффективного гидродинамического радиуса метанола также наблюдается в бинарной системе метанол (метанол- d_4) — тетрахлорметан [10, 12]. Как было показано в рамках моделей ассоциированных растворов, основанных на положениях теории молекулярной ассоциации, основные вклады в самодиффузию [10], термодинамические и другие физико-химические свойства [38–40] спиртосодержащих систем с положительным отклонением от идеальности (например, метанол — тетрахлорметан) вносят цепочечные и циклические (тетрамеры) самоассоциаты метанола. При этом максимум доли молекул метанола, участвующих в образовании циклических ассоциатов, приходится на область с низким содержанием спирта в бинарной системе [39].

ВЫВОДЫ

В данной работе представлены результаты исследования самодиффузии и молекулярной ассоциации компонентов в бинарной системе циклогексан — метанол методом ^1H ЯМР и ^1H ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля при температурах 298 и 323 К. Согласно полученным данным, величина химического сдвига протонов ОН-групп метанола уменьшается с ростом концентрации циклогексана и температуры, что указывает на уменьшение степени самоассоциации метанола в бинарной системе. Вместе с тем величина химического сдвига протонов циклогексана остается постоянной, что позволяет рассматривать данный соразтворитель как инертный компонент. В отличие от концентрационных зависимостей коэффициентов самодиффузии циклогексана, концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии метанола имеют минимум (в области 0.7 мольной доли циклогексана), что определяется его самоассоциацией. Влияние молекулярной ассоциации на самодиффузию метанола также характеризуется экстремальным (максимум в области 0.7 мольной доли циклогексана) поведением относительного эффективного гидродинамического радиуса. Схожее поведение концентрационных зависимостей обсуждаемых величин наблюдается в системе метанол — тетрахлорметан, которая также рассматривается как система инертный компонент — самоассоциированный компонент [10, 12].

Вместе с тем следует отметить, что, согласно литературным данным, в области 0.7 мольной доли циклогексана наблюдается аномальное поведение вязкости бинарной системы. Однако какие-либо другие особенности самодиффузии вблизи критической точки (323 К) для рассматриваемой системы не обнаружены. Полученные результаты могут быть использованы при анализе (интерпретации) данных по самодиффузии в других бинарных системах самоассоциированный компонент — инертный компонент.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00685, <https://rscf.ru/project/22-23-00685/>.

ЯМР-исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Price W.S. NMR Studies of Translational Motion: Principles and Applications. Cambridge University Press: Cambridge, 2009. 393 p.
2. Weingärtner H., Holz M. // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C. 2002. V. 98. P. 121.
3. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The properties of gases and liquids. Fifth edition. McGRAW-HILL, 2001.
4. Waldeck A.R., Kuchel P.W., Lennon A.J., Chapman B.E. // Prog. NMR Spectrosc. 1997. V. 30. P. 39.
5. Blokhina S.V., Volkova T.V., Golubev V.A. et al. // Mol. Pharm. 2017. V. 14. P. 3381.
6. Wolff L., Jamali S.H., Becker T.M. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. P. 14784.
7. Prigogine I. The Molecular Theory of Solutions. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1957.
8. Golubev V.A., Gurina D.L., Kumeev R.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. P. 75.
9. Gurina D.L., Golubev V.A. // Res. Chem. 2022. V. 4. 100673.
10. Golubev V.A., Kumeev R.S., Gurina D.L. et al. // J. Mol. Liq. 2017. V. 241. P. 922.
11. Golubev V.A. // J. Mol. Liq. 2018. V. 264. P. 314.
12. Golubev V.A., Gurina D.L. // J. Mol. Liq. 2019. V. 283. P. 1.
13. Golubev V.A., Gurina D.L. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 447.
14. Голубев В.А., Гурина Д.Л. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. С. 247.
15. Miyano Y., Hayduk W. // J. Chem. Eng. Data. 1993. V. 38. P. 277.
16. Waldner P., Gamsjager H. // J. Solution Chem. 2000. V. 29. P. 505.
17. Matsuda H., Ochi K., Kojima K. // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48. P. 184.
18. Ballaro' S., Maisano G., Migliardo P., Wanderlingh F. // Phys. Rev. A. 1972. V. 6. P. 1633.
19. Behrends R., Kaatze U., Schach M. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 7957.
20. Berg R.F., Moldover M.R. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 3694.
21. Brunet J., Gubbins K.E. // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. P. 1255.
22. Campbell A.N., Anand S.C. // Canadian J. Chem. 1972. V. 50. P. 1109.
23. El Hammami N., Bouanz M., Toumi A. // Fluid Phase Equilibria. 2014. V. 384. P. 25.
24. Berg R.F., Moldover M.R. // Intern. J. of Thermophysics. 1986. V. 7. P. 675.
25. Kratochwill A. // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1980. V. 120. P. 165.
26. Story M.J., Turner J.C.R. // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. P. 1523.
27. Janzen T., Zhang S., Mialdun A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 31856.
28. Guevara-Carrion G., Janzen T., Muñoz-Muñoz Y.M. et al. // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. P. 124501.
29. Lapeira E., Gebhardt M., Triller T. et al. // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. 094507.
30. Janzen T., Vrabec J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. P. 16508.
31. Eslamian M., Saghir M.Z. // J. Non-Equilibrium Thermodynamics. 2012. V. 37. P. 329.
32. El Hammami N., Bouanz M., Toumi A. // Indian J. Pure and Applied Phys. 2018. V. 56. P. 461.
33. Tominaga T., Tenma S., Watanabe H. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 1863.
34. Cebe M., Kaltenmeier D., Hertz H.G. // J. Chim. Phys. 1984. V. 81. P. 7.
35. Holz M., Weingartner H. // J. Magnetic Res. 1991. V. 92. P. 115.

36. *Bellaire D., Kiepfer H., Münnemann K., Hasse H.* // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 793.
37. *Kamei Y., Oishi Y.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. P. 2437.
38. *Sarolea-Mathot L.* // Trans. Faraday Soc. 1953. V. 49. P. 8.
39. *Durov V.A., Shilov I.Yu.* // J. Mol. Liq. 2001. V. 92. P. 165.
40. *Durov V.A., Tereshin O.G., Shilov I.Yu.* // J. Mol. Liq. 2004. V. 110. P. 69.
41. *Macchioni A., Ciancaleoni G., Zuccaccia C., Zuccaccia D.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 479.
42. *Czeslik C., Jonas J.* // Chem. Phys. Letters. 1999. V. 302. P. 633.
43. *Cabrita E.J., Berger S.* // Magn. Reson. Chem. 2001. V. 39. P. 142.

УДК 536.7:546.621+546.791

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

© 2024 г. У.М. Мирсаидов^а, Дж.Н. Эшов^а, Ф.А. Хамидов^а, А.Б. Бадалов^{б, *}

^аАгентство по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности НАН Таджикистана,
Душанбе, Таджикистан

^бТаджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, Душанбе, Таджикистан

*E-mail: badalovab@mail.ru

Поступила в редакцию 07.07.2023

После доработки 28.09.2023

Принята к публикации 02.10.2023

Методами деривативной термогравиметрии (ДТГ) и тензиметрии установлено, что процесс термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ состоит из пяти ступеней в интервале температур 300–550 К. Первые четыре ступени соответствуют процессу дегидратации и протекают при температурах 300–325, 330–350, 350–390 и 400–425 К в равновесных условиях. На всех ступенях дегидратации образца отщепляется по одной молекуле воды, кроме третьей. На третьей — две молекулы воды. Пятая ступень (427–440 К) соответствует процессу термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ с образованием оксида тория (IV) и газообразных продуктов — оксида азота (IV) и кислорода. Установлено, что температуры начала ступеней процессов, определенных в равновесных условиях (методом тензиметрии), смещены в области более низких температур (почти на 50–70 °С) по сравнению с данными ДТГ. По данным тензиметрии рассчитаны термодинамические характеристики — энтальпия, энтропия и энергия Гиббса ступеней процессов дегидратации и термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Методами ДТГ и тензиметрии получены взаимосогласованные значения энтальпии процессов.

Ключевые слова: кристаллогидрат нитрата тория (IV), термическое разложение, тензиметрия, термодинамика.

DOI: 10.31857/S0044453724030025, **EDN:** QQRNCD

ВВЕДЕНИЕ

Исследование физико-химических свойств соединений актиноидов, в частности для тория, имеет определенное научно-прикладное значение. Теоретический аспект исследования заключается в способности атомов тория к промотированию валентных электронов в d^3s - и d^2sp -состояниях и образованию прочных гибридных связей в комплексных соединениях, кристаллогидратах и двойных солях. Относительно малый радиус ($r = 0.105$ нм) и высокий эффективный заряд иона Th^{4+} способствуют образованию кристаллогидратов с большим числом координированных молекул воды ($n = 4–12$) [1, 2]. В прикладном аспекте исследователи проявляют интерес к соединениям

тория в связи с усилением тенденции к ториевому топливному циклу.

Литературные сведения о характере и термодинамических свойствах процесса термического разложения кристаллогидратов тория являются неполными [1–4]. Для кристаллогидрата состава $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ эти сведения имеют отрывочный характер [5, 6]. В работе [7] методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии показано получение ультрадисперсных нанокристаллов ThO_2 при термолизе $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и его сольвата с толуолом. Термолиз кристаллогидрата осуществлен при 473 К (в течение 5 ч) и его сольвата при 453 К (24 ч). Однако сведения о характере процесса дегидратации и термического

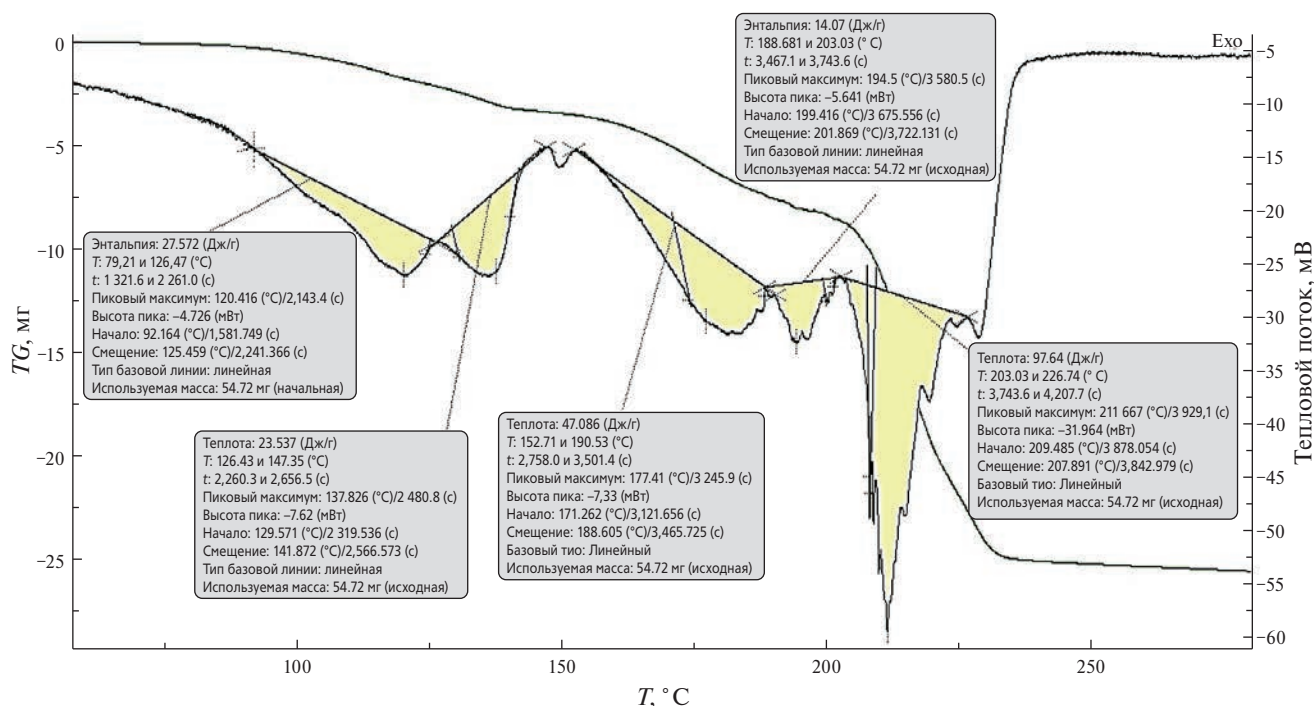


Рис. 1. Дериватограмма процесса термического разложения кристаллогидрата $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при скорости нагрева образца 5 К/мин.

разложения прекурсора отсутствуют. Авторами работы [8] нанокристаллические частицы ThO_2 получены путем термолиза продуктов из растворов: $0.1\text{M Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{M NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $0.1\text{M Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{M NaOH}$. Термолиз осуществлен в интервале температур 673–1073 К в течение 1–8 ч. На кривых ТГ процесса термолиза выделяется от одного до трех ступеней, в зависимости от размера наночастиц ThO_2 и скорости нагрева образца. Для частиц с размером 2/5 нм установлено, что первая ступень протекает в интервале 300–380 К, вторая – 435–680 К и третья – 680–930 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В продолжение работ [5, 6], посвященных исследованию термической устойчивости и термодинамических характеристик f -элементов (лантаноидов и актиноидов), нами изучен процесс термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Исследование процесса термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в неравновесных условиях проведено методом деривативной термогравиметрии (ДТГ) на приборе марки Setaram LabSys с сенсором 3D NG-DSC при скорости нагрева образца 5 К/мин [5, 6]. Результаты исследования (рис. 1) показывают, что в изученном

интервале температур ($\Delta T = 300 - 550$ К) процесс состоит из пяти ступеней.

Известно, что в зависимости от условия эксперимента равновесные или неравновесные интервалы температур ступеней процесса термического разложения вещества могут быть различными. Отличие может достигать 70 °С для замедленных процессов [9]. Возможна накладка близких по температуре ступеней процесса в неравновесных условиях.

В данной работе приведены результаты исследования процесса термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ методом тензиметрии с мембранным нуль-манометром [10, 11], в равновесных условиях. Для достижения равновесия каждую фигуративную точку на диаграмме зависимости давления пара от температуры (барограмма) выдерживали в течение 30 и более часов в изотермических условиях. Равновесие в системе считается достигнутым, если давление пара в системе остается неизменным в течение 4 ч при постоянной температуре. Достижение равновесия в системе проверялось также и при обратном ходе барограммы. Полное совпадение графиков при прямом (нагреве) и обратном (охлаждении) ходе барограммы наблюдается для первых двух ступеней процесса термического разложения кристаллогидрата

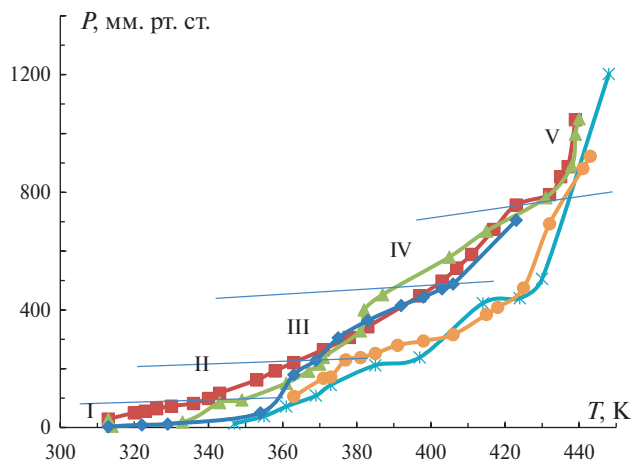


Рис. 2. Барограмма процесса парообразования $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Обозначения — см. текст.

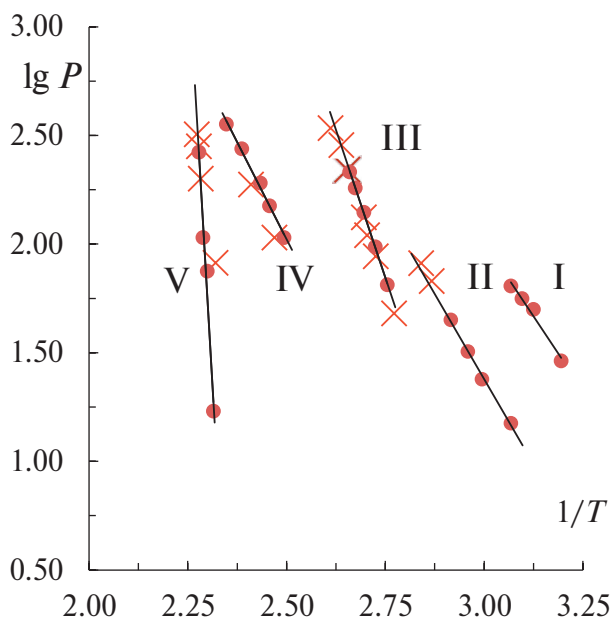


Рис. 3. Зависимости $\lg P$ от обратной температуры ступеней (I–V) процесса парообразования $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Для последующих трех ступеней процесса при обратном ходе барограммы наблюдается более заметное понижение давления в системе, чем для линии простого газового расширения. Полного совпадения прямого и обратного хода барограммы достичь не удалось.

Результаты пяти опытов по измерению давления пара процесса термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ приведены на рис. 2. Из рис. 2 наглядно видно, что процесс состоит из пяти

ступеней. Интервалы температур протекания ступеней процесса определены по прямым линиям газового расширения, свидетельствующим о завершении предыдущей ступени и начале следующей. С целью определения природы отдельных ступеней проведен опыт с модифицированной мембраной, к которой припаян длинный отросток, выходящий концом из горячей зоны. На холодном конце отростка наблюдается конденсация продуктов процесса; конденсация паров воды при первых четырех ступенях и появление желтых паров оксида азота (IV) — при пятой.

Значение давления пара отдельных ступеней процесса определено путем вычитания давления предыдущих ступеней. Экспериментальные данные зависимости давления пара от температуры приведены на рис. 3.

Обработка экспериментальных данных ступеней процесса произведена по стандартной программе Microsoft Excel. Природа, интервалы температур и уравнения прямых линий ступеней процесса термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ приведены в табл. 1. По этим уравнениям рассчитаны термодинамические характеристики — энтальпия, энтропия и энергия Гиббса ступеней процесса (табл. 2). При расчетах использовано значение давления пара (в атм), полученное путем вычисления $B = B' - 2.881$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процессы дегидратации и термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ исследованы двумя независимыми экспериментальными методами — деривативной термогравиметрии и тензиметрии с мембранным нуль-манометром. Результаты исследования показывают, что процесс состоит из пяти ступеней. Как видно из табл. 1, значения начала и интервалы температур ступеней процесса, полученные экспериментальными методами, сильно различаются. Данные, полученные методом тензиметрии, на 50–70 градусов ниже, чем по методу ДТГ [9]. Только для первой ступени процесса дегидратации кристаллогидрата тория (IV) наблюдается совпадение с литературными данными [8]. Возможно, это связано с неравновесными условиями проведения экспериментов по методу ДТГ. Скорость нагрева образца по методу ТГ составляла свыше 5 К/мин. Методом тензиметрии

Таблица 1. Уравнения прямых линий ступеней процессов дегидратации $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

Процесс	Ступень	ΔT , К	$\lg P = B - A/(T \times 10^3)$		R^2
			A	B	
Дегидратация	I	300–325	2.728	10.194	0.977
	II	330–350	3.134	10.780	0.996
	III	350–390	5.438	16.800	0.999
	IV	400–425	2.556	9.380	0.994
Разложение	V	427–440	31.137	73.348	0.976

Таблица 2. Условия и результаты исследования процессов дегидратации (А) $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и термического разложения (Б) $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

Процесс	Ступени	ΔT , К	n	$\Delta m, \%$			ΔH , кДж/ моль	Термодинамические характеристики		
				Опыт	Теория	Расхож- дение		ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль К)	ΔG , кДж/моль
		ДТГ						Тензиметрия		
А	I	343—399	1	3.05	3.16	-3.5	15.71	12.98	33.46	3.00
	II	399—420	1	3.05	3.16	-3.5	13.42	15.12	38.50	3.65
	III	426—462	2	6.10	6.32	-3.5	26.85	24.83	63.45	5.92
	IV	463—476	1	3.09	3.16	-2.2	8.02	12.11	42.88	-0.66
Б	V	476—550		31.7	46.3	-31.5	55.67	58.27	130.1	19.51

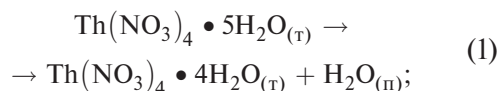
Обозначения: n – число отделенных молекул воды; Δm – изменение массы.

установлено, что все ступени процесса термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ являются замедленными во времени. Равновесия в системах достигаются в течение более 30 ч в условиях изотермической выдержки.

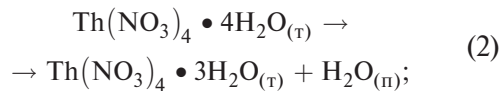
Значения энтальпии ступеней процесса дегидратации $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и процесса термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (табл. 2), полученные двумя методами – ДТГ и тензиметрии, согласуются между собой в пределах ошибки эксперимента.

На основе полученных сведений по соотношению изменения массы образцов (ДТГ) и давления пара (тензиметрия) можно предположить следующую схему процессов дегидратации $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$:

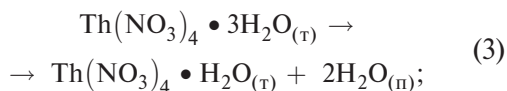
- первая ступень протекает в интервале температур $\Delta T = (300–325)$ К по схеме:



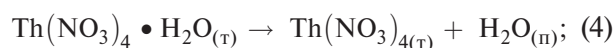
- вторая – при $\Delta T = (330–350)$ К по схеме:



- третья – при $\Delta T = (350–390)$ К по схеме:

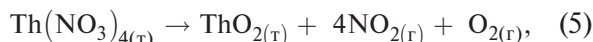


- четвертая – при $\Delta T = (400–425)$ К по схеме:



- пятая ступень соответствует процессу термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ и протекает

в интервале $\Delta T = (427-440)^\circ\text{K}$ при доминировании следующей схемы:



где (т) — твердое, (п) — пар и (г) — газ.

Образование газа оксида азота (IV) по схеме (5) в мембранной камере наблюдается визуально.

Экспериментальные значения изменения массы исследованных образцов $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, определенные методом ДТГ, для первых четырех ступеней процесса дегидратации хорошо совпадают с расчетными величинами, что позволило определить число отделенных молей воды из кристаллогидрата. Заметное расхождение наблюдается между экспериментальным значением изменения массы при процессе термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, которое составляет $\Delta m_{\text{пр.}} = 17.3$ мг, т.е. 31.6% массы исходного образца ($m_{\text{пр.}} = 54.7$ мг). Теоретические расчеты показывают, что при термическом разложении $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ изменение массы исходного образца должно составить 46.31%. Заметное расхождение данных, возможно, обусловлено протеканием побочных продуктов высокотемпературного гидролиза между компонентами системы.

Таким образом, установлены интервалы температур и схемы протекания четырех ступеней процесса дегидратации $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и процесса термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ в равновесных условиях. Установлено, что температура начала ступеней процессов, определенных в равновесных условиях методом тензиметрии, смещена в область более низких температур (почти на $50-70^\circ\text{C}$) по сравнению с данными ДТГ. Определены взаимосогласованные термодинамические характеристики ступеней процесса дегидратации $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и процесса термического разложения $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жерин И.И., Амелина Г.Н. Химия тория, урана и плутония: Учеб. пособие. Томск: Изд. ТПУ, 2010. 147 с.
2. Сиборг Г., Кац Дж. Химия актинидных элементов. Пер. с англ. / Под ред. Г.Н. Яковлева. М.: Изд. Главного управления по использованию атомной энергии при Совете министров СССР, 1960. 542 с.
3. Громов В.Б. Введение в химическую технологию урана: Учебник для вузов. М.: Атомиздат, 1978. 336 с.
4. Бойко В.И., Власов В.А., Жерин И.И. и др. Торий в ядерном топливном цикле. М.: «Руда и металлы», 2006. 360 с.
5. Хамидов Ф.А., Мирсаидов И.У., Бадалов А.Б. и др. // Вестн. Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими. 2010. № 2 (10). С. 234.
6. Хамидов Ф.А., Бадалов А.Б., Мирсаидов У.М. Докл. АН Республики Таджикистан. 2014. Т. 27. № 4. С. 304.
7. Jing L., Yan C., Yong C.Z. // Proceedings of the 2nd International Conference on Electronic & Mechanical Engineering and Information Technology (EMEIT 2012). 2012. P. 1365. <https://doi.org/10.2991/emeit.2012.302>
8. Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu., Likhoshesterova D.V., Baranchikov A.E., Dorovatovskii P.V., Svetogorov R.D., Shatalova T.B., Egorova T.B., Trigub A.L., Kvashnina K.O., Ivanov V.K., Kalmykov S.N. // The Journal of Physical Chemistry. C. 2019. 123 (37). 23167–23176. 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04379>.
9. Логвиненко В.А., Паулик Ф., Паулик И. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии. Новосибирск: Наука (Сиб. отд-ние), 1989. 111 с.
10. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. 208 с.
11. Новиков Г.И. Физические методы неорганической химии. Минск: Высшая школа, 1975. 261 с.

УДК 536.71

МЕТОД ОПИСАНИЯ ЛИНИИ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ПЕРФТОРОКТАНА НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЯ КЛАПЕЙРОНА – КЛАУЗИУСА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ ДО КРИТИЧЕСКОЙ

© 2024 г. С.В. Рыков^{а, *}, И.В. Кудрявцева^а^аНациональный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург 197101, Россия

*E-mail: togg1@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.07.2023

После доработки 29.08.2023

Принята к публикации 04.09.2023

Разработана новая модель линии фазового равновесия (ЛФР) перфтороктана (C_8F_{18}), в основе которой лежат уравнение Клапейрона – Клаузиуса и соотношения теории ренормализационной группы (РГ). В отличие от известных ЛФР, при описании плотности насыщенного жидкости, ρ^+ , плотности насыщенного пара, ρ^- , и давления насыщенного пара, p_s , перфтороктана использована система взаимосогласованных уравнений (СВУ): $p_s = p_s(T)$, $\rho^+ = \rho^+(T)$, $\rho^- = \rho^-(T)$, теплоты парообразования $r = r(T)$ и «кажушейся» теплоты парообразования, $r^* = r / (1 - \rho^- / \rho^+)$, которые имеют ряд общих параметров: критические индексы, критические параметры и коэффициенты среднего диаметра, $D_{2\beta}$, $D_{1-\alpha}$, D_τ , рассчитанные в рамках современной теории РГ для асимметричных систем. Показано, что на основе предложенного подхода разработана линия насыщения перфтороктана, средний диаметр, d_f , которой описывается в соответствии с теорией РГ зависимостью: $d_f = D_{2\beta}\tau^{2\beta} + D_{1-\alpha}\tau^{1-\alpha} + D_\tau\tau$, где $\tau = 1 - T / T_c$, T_c – критическая температура. Установлено, что $d_f = d_f(T)$ в рамках предложенного подхода – это строго убывающая функция температуры. В рамках предложенной модели ЛФР опытные данные о ρ^+ и ρ^- Хайрулина Р.А. и Станкуса С.В. (2021) передаются в пределах их экспериментальной неопределенности. На основе предложенной модели ЛФР получены новые критические параметры перфтороктана: критическая плотность, $\rho_c = 595.66$ кг/м³, критическая температура, $T_c = 497.01$ К. Для диапазона от тройной до критической точки разработаны термодинамические таблицы, включающие p_s , ρ^- , ρ^+ , r^* , r .

Ключевые слова: средний диаметр, линия упругости, теория ренормализационной группы, линия насыщения, перфтороктан, уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

DOI: 10.31857/S0044453724030033, EDN: QQQJPD

ВВЕДЕНИЕ

Перфтороктан (C_8F_{18}) относится к технически важным веществам. В частности, он широко применяется в химической и электротехнической промышленности, используется для офтальмологических целей [1]. Все это требует знания надежной и точной информации о термодинамических характеристиках C_8F_{18} на линии фазового равновесия (ЛФР). Однако приведенная в [2–16] информация о давлении, p_s , плотности насыщенного пара, ρ^- , плотности насыщенного жидкости, ρ^+ ,

теплоте парообразования, r , и критических параметрах в ряде случаев не согласуется между собой. Например, используемые в [2] методы прогнозирования p_s и расчета температуры кипения, T_b , при нормальном давлении приводят к существенным неопределенностям. Так, для расчета плотности и давления на линии насыщения в [2] использовано уравнение soft-SAFT [9], которое приводит в районе температур, $T \approx 300$ К, к относительным отклонениям $\delta p_s = 9\%$, где $\delta p_s = (p_s^{exp} - p_s^{calc}) / p_s^{exp} 100\%$, $p_s^{calc} = p_s^{[9]}$ рассчитаны на основе soft-SAFT EoS

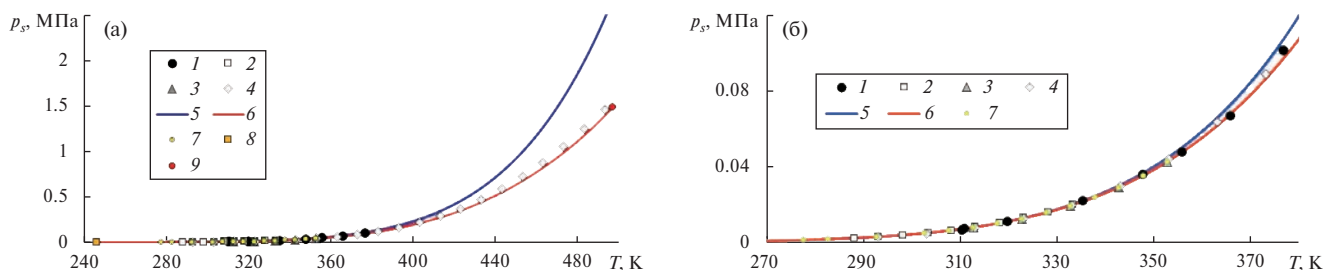


Рис. 1. Температурные зависимости давления насыщенного пара: 1 – [3]; 2 – [2]; 3 – (2016) [4]; 4 – [5]; 5 – линия упругости (1), [2]; 6 – (5), табл. 4; 7 – [13, 14]; 8 – тройная точка ($p_{tr} = 0.0013$ МПа, $T_{tr} = 246.15$ К); 9 – критическая точка ($p_c = 1.478$ МПа, $T_c = 497.01$ К).

[9], $p_s^{exp} = p_s^{[2]}$ – экспериментальные данные [2]. Температура кипения при нормальном давлении, $T_b = 375.23$ К, рассчитана в [2] на основе уравнения Антуана:

$$p_s = \exp\left(A - \frac{B}{T + C}\right) 10^{-3}, \quad (1)$$

где $A = 18.921$, $B = 5892.038$, $C = 36.717$, T – температура, К; p_s – давление, МПа.

Однако из рис. 1 видно (линия 5), что в окрестности 375.23 К данные о $p_s^{calc} = p_s^{(1)}$, полученные на основе (1), завышены относительно экспериментальных данных $p_s^{exp} = p_s^{[3]}$ [3] (рис. 1б, маркеры 1).

Анализ литературных источников показывает, что до сих пор не разработаны уравнения линии упругости и кривой сосуществования перфтороктана для диапазона от тройной точки, T_{tr} , до критической, T_c . Например, в литературных источниках и на интернет-сайтах до сих пор рекомендуется пользоваться термодинамическими таблицами [5], которые не согласуются с данными [6]. Например, на жидкостной ветви линии насыщения отклонение экспериментальных значений плотности ρ^+ [6] от табличных данных [5] носит систематический характер и монотонно растет от 1.39% ($T = 293.15$ К) до 12.14% ($T = 493.15$ К). Аналогичная картина наблюдается и на паровой ветви линии насыщения. Так, при $T = 493.15$ К относительное отклонение $\rho_{[5]}^-$, табличных данных [5], от $\rho_{[6]}^-$, опытных данных [6], составляет 20%.

Таким образом, задача разработки ЛФР перфтороктана требует разработки метода, в рамках которого имеется возможность согласовать на основе физических закономерностей, общих для широкого круга веществ, разрозненные

и зачастую противоречивые данные о критических параметрах, p_s , ρ^- , ρ^+ и r .

В работах [17–22] на основе системы взаимосогласованных уравнений (СВУ), в которую входят уравнение линии упругости, уравнения паровой и жидкостной ветвей линии насыщения, уравнение для «кажущейся» теплоты парообразования, $r^* = r^*(T)$, разработаны линии фазового равновесия для хорошо изученных в термодинамическом плане веществ: этан [17], R32 [18], R236ea [19], R1234yf [20], R245fa [21], шестифтористая сера [22].

В данной работе на основе результатов [17–22], физических закономерностей, характеризующих поведение вещества в окрестности тройной точки и критической точки, решается задача разработки метода построения СВУ, описывающей ЛФР перфтороктана в диапазоне температур от T_{tr} до T_c и удовлетворяющей следующим условиям:

а) в окрестности критической точки средний диаметр, d_f , и параметр порядка, d_s , линии насыщения удовлетворяют требованиям теории ренормализационной группы для асимметричных систем [23, 24]:

$$d_f = D_{2\beta} \tau^{2\beta} + D_{1-\alpha} \tau^{1-\alpha} + D_\tau \tau, \quad (2)$$

$$d_s = D_\beta \tau^\beta + D_{\beta+\Delta} \tau^{\beta+\Delta}; \quad (3)$$

б) выполняются степенные законы масштабной теории критической точки (МТ) [25]; в уравнения линии упругости и линии насыщения входят одни и те же критические индексы (α , β , Δ) и критические параметры (T_c , ρ_c , p_c);

в) средний диаметр строго убывает и удовлетворяет неравенству $d_f > 0$ во всем темпера-

турном диапазоне, кроме критической точки, в которой $d_f = 0$;

г) опытные данные [6] описываются с точностью, соответствующей неопределенности этих данных;

д) выполняются основные закономерности, характеризующие поведение вещества в окрестности тройной точки.

Метод описания плотности и давления перфтороктана на линии насыщения

В основе подхода к описанию ЛФР перфтороктана лежит метод [26], на базе которого строится система, включающая уравнения линии упругости, паровой и жидкостной ветвей линии насыщения, «кажущейся» теплоты парообразования, r^* . В рамках предлагаемого подхода, как и в работах [17–22], для описания плотности насыщенного пара применяется уравнение Клапейрона – Клаузиуса:

$$\rho^-(T) = \frac{T}{r(T)} \frac{dp_s(T)}{dT}. \quad (4)$$

Производная $p'_s(T)$ в (4) рассчитывается на основе уравнения [27]:

$$p_s(T) = p_c \exp(-a_0 \tau^2 / t) \times \\ \times (1 + a_1 \tau + a_2 |\tau|^{2-\alpha} + a_3 |\tau|^{2-\alpha+\Delta} + a_4 \tau^3), \quad (5)$$

где $t = T / T_c$; a_i ($i = 0, 1, \dots, 4$) – постоянные коэффициенты; α – критический индекс изохорной теплоемкости; β – критический индекс линии насыщения; Δ – поправочный критический индекс.

Введем в (4) «кажущуюся» теплоту парообразования:

$$r^* = r \left(1 - \frac{\rho^-}{\rho^+} \right)^{-1}, \quad (6)$$

в результате получим:

$$\rho^-(T) = \frac{T}{r^*(T)} \frac{dp_s(T)}{dT}. \quad (7)$$

Функцию $r^*(T)$ зададим следующим выражением:

$$r^*(T) = \frac{p_c}{\rho_c} \left(\frac{d_0 + d_1 \tau^\beta + d_2 \tau^{\beta+\Delta} + d_3 \tau^{2\beta} +}{+ d_4 \tau^{1-\alpha} + d_5 \tau^{3\beta} + d_6 \tau + \sum_{i=7}^{12} d_i \tau^{m(i)}} \right), \quad (8)$$

где $m(7) = 1 + \beta - \alpha$, $m(8) = 4\beta$, $m(9) = 1 + \beta$, $m(10) = 1 - \alpha + \Delta$, $m(11) = 1 - \alpha + 2\beta$, $m(12) = 1 + 2\beta$, $d_0 = a_1$.

С целью удовлетворить соотношениям (2) и (3) выберем функцию $\rho^+(T)$ в виде:

$$\rho^+(T) = \rho_c \left(\frac{1 + D_1 \tau^\beta + D_2 \tau^{\beta+\Delta} + D_3 \tau^{2\beta} +}{+ D_4 \tau^{1-\alpha} + D_5 |\tau|^{3\beta} + D_6 \tau + \sum_{i=7}^{12} D_i \tau^{m(i)}} \right). \quad (9)$$

Для определения коэффициентов $D_1, D_2, \dots, D_6$ мы использовали разложение в ряд (7), предварительно подставив в (7) выражения (5) и (8), по малому параметру, τ , при условии $T \rightarrow T_c$:

$$\frac{\rho^-(T \rightarrow T_c)}{\rho_c} = 1 - D_\beta \tau^\beta - D_{\beta+\Delta} \tau^{\beta+\Delta} + D_{2\beta} \tau^{2\beta} + \\ + D_{1-\alpha} \tau^{1-\alpha} + D_{3\beta} \tau^{3\beta} + D_\tau \tau, \quad (10)$$

где

$$D_\beta = \frac{d_1}{a_1}, \quad D_{\beta+\Delta} = \frac{d_2}{a_1}, \quad D_{2\beta} = \frac{d_1^2}{a_1^2} + \frac{d_3}{a_1}, \quad (11)$$

$$D_{1-\alpha} = \frac{d_4}{a_1} + (2 - \alpha) \frac{a_2}{a_1},$$

$$D_\tau = - \left(1 - \frac{d_6}{a_1} + 2 \frac{a_0}{a_1} \right), \quad D_{3\beta} = \left(\frac{d_1}{a_1} \right)^3 - 2 \frac{d_1 d_2}{a_1^2} + \frac{d_4}{a_1}. \quad (12)$$

Так как в (2) компонента, пропорциональная $\tau^{3\beta}$, отсутствует, то потребуем выполнения в (9) и (12) условий $D_5 = 0$ и $D_{3\beta} = 0$, что приводит к следующему требованию:

$$d_4 = 2 \frac{d_1 d_2}{a_1} - \frac{d_1^3}{a_1^2}. \quad (13)$$

Теперь СВУ (5), (7)–(9) передает диаметр d_f и параметр порядка d_s в соответствии с (2) и (3), если коэффициенты (9) удовлетворяют равенствам:

$$D_1 = \frac{d_1}{d_0}, D_2 = \frac{d_2}{d_0}, D_3 = \frac{d_1^2}{d_0^2} - \frac{d_3}{d_0},$$

$$D_4 = -\left[\frac{d_4}{d_0} + \frac{a_2}{d_0}(2 - \alpha)\right], \quad (14)$$

$$D_5 = 0, D_6 = -2\frac{a_0}{d_0} - 1 + \frac{d_6}{d_0}.$$

Анализ экспериментальных данных и расчет коэффициентов СВУ

При разработке СВУ мы использовали данные [2–4, 6, 13–16]. В [2] представлены экспериментальные данные о p_s в диапазоне от 312.78 К до 352.86 К. Измерения p_s проводились на теплофизической установке, в которой реализован статический метод, предложенный авторами [2]. Исследуемый образец перфтороктана предварительно очищался от примесей, его чистота составила 98% по массе. Точность измерения температуры ампулы с образцом составляет ± 0.05 К, а давление определялось с помощью кварцевого датчика давления с неопределенностью $\pm 0.01\%$. Плотность перфтороктана измерена в диапазоне температур (288.15–313.15) К с неопределенностью, которая, по оценке авторов [2], составила $\pm 5 \cdot 10^{-2}$ кг/м³. Для расчета плотности на жидкостной ветви линии насыщения перфтороктана в [2] предложено уравнение:

$$\rho^+ = \rho_c + A_1 \tau^{1/3} + A_2 \tau^{2/3}, \quad (15)$$

где $\tau = 1 - T / T_c$; T_c – критическая температура ($T_c = 498.5$ К [2]); ρ_c – критическая плотность ($\rho_c = 610.9$ кг/м³ [9]); $A_1 = 1.04566$ и $A_2 = 0.70186$ [2].

В [4] представлены экспериментальные данные о p_s в диапазоне от 312.78 К до 352.86 К, указано, что при $T = 298$ К $\rho^+ = 1757$ кг/м³ [10], а также приведены критические параметры, $T_c = 502.2$ К и $p_c = 1.478$ МПа [4, 12]. В измерениях [4] использован перфтороктан с чистотой не менее 99%. Расширенная неопределенность рассчитана авторами [4] в соответствии с рекомендациями [10] и составляет для температуры и давления $U(T) = 0.07$ К и $U(p) = 0.03$ кПа соответственно.

В [2] в графическом виде представлена экспериментальная информация о p_s [3] для температурного диапазона (310–377) К. Отклонения значений $p_s^{(1)}$, рассчитанных по уравнению (1)

от p_s [3], как отмечено выше, достигают -5% (рис. 1).

В [6] представлена экспериментальная информация о плотности перфтороктана на жидкостной и паровой ветвях линии насыщения для температурного диапазона (293–496) К. Максимальная неопределенность измерения плотности оценивается в ± 1.5 кг/м³ [6, 28, 29]. Однако при высоких температурах ($T_c - 3$ К, T_c), как указывают авторы [5], сказывается особый характер поведения вещества вблизи критической точки [25] и имеет место дополнительная неопределенность в 1–2 кг/м³.

В [7] приведены 4 экспериментальных значения ρ^+ для интервала температур (393.15–453.15) К, однако не дана оценка неопределенности этих данных. В [13] исследовано давление p_s в интервале (277.72–347.85) К, выполнена оценка точности измерений на основе расширенной неопределенности: $U(T) = 0.09$ К, $U(p > 0.1$ МПа) = 0.01 МПа, $U(p < 0.1$ МПа) = 0.2 кПа [13]. В [14] приведены опытные данные о p_s в интервале (277.72–352.86) К. Непосредственно для перфтороктана данные о точности измерения не приводятся. Оценить точность приведенных в [14] данных о p_s перфтороктана можно по значениям расширенной неопределенности, $U(T) = 0.09$ К, $U(p) = 0.02$ МПа, приведенной в [14] для R116, этана и этилена, давление насыщенных паров которых исследовалось на той же установке, что и p_s перфтороктана.

В [15] приведено одно экспериментальное значение плотности $\rho^+ = 1755$ кг/м³ и из базы NIST TDE [30], $\rho^+ = 1757$ кг/м³, при $T = 298.15$ К и приведены расширенные неопределенности измерений: $U(T) = 0.05$ К; $U(\rho^+) = 0.001$ г/см³. В [15] также исследовано давление насыщенных паров перфтороктана в интервале температур (283.15–323.16) К с точностью $U(T) = 0.07$ К; $U(p) = 0.1$ кПа. Отметим, что, в отличие от экспериментальных данных [4, 13, 15], опытные значения p_s для интервала (283.15–323.16) К практически тождественны NIST TDE [30] и авторы [15] никак не объясняют этот результат.

Наибольшую сложность при разработке ЛФР вызывает существенное расхождение в критических параметрах перфтороктана: $p_c = 1.660 \pm 0.001$ МПа (Ермаков Г.В., Скрипов В.П. (2009, 2021)) [31, 32], $p_c = 1.548 \pm 0.02$ МПа (Vandana V. (1994)) [11], $p_c = 1.478$ МПа

(2010–2019) [4, 12, 14, 15], $T_c = 496.97 \pm 0.05$ К (2021) [6], $T_c = 496.98 \pm 0.05$ К (2009) [33], $T_c = 498.5 \pm 0.3$ К, (Vandana V. (1994)) [11], $T_c = 502$ К ((2010–2019) [4, 12, 14, 15]), $T_c = 502.25 \pm 0.2$ К (1967) [31, 32], $\rho_c = 596.6 \pm 3.5$ кг/м³ (2021) [6], $\rho_c = 596 \pm 3$ кг/м³ (2009) [33], $\rho_c = 611 \pm 5$ кг/м³ (Vandana V. (1994) [11]), $\rho_c = 618.7$ кг/м³ (1990) [5]).

Коэффициенты и параметры СВУ мы нашли с помощью программы SVD [34] на основе опытных данных [2–4, 6, 13–16] путем поиска минимального значения выражения:

$$\Phi^{(Y)} = \sum_{n=1}^N \left[Q_n^{(Y)} (Y_n^{exp} - Y_n^{calc}) \right]^2 = \min, \quad (16)$$

где Y принимает значения соответственно p_s , ρ^+ или ρ^- ; $Q_n^{(Y)}$ – «вес» опытной точки $Y_n^{exp}(T_n)$ [2–19]; $Y_n^{calc} = Y(T_n)$.

Экспериментальные значения $\rho_c = 596.6$ кг/м³, $T_c = 496.97$ К, как показано в [6], на данный момент можно считать наиболее точными, поэтому на первом этапе именно они использованы при поиске коэффициентов СВУ.

Предварительные расчеты на основе СВУ (5), (7)–(9) и (16) позволили установить, что при заданных ρ_c и T_c [6] наиболее точно условия а)–е) выполняются при $p_c = 1.478$ МПа [4, 12] (обозначим такой выбор критических параметров как вариант I) (рис. 2). Критические индексы выбраны в соответствии с МТ [25]: $\alpha = 0.11$, $\beta = 0.325$ и $\Delta = 0.51$, а значения $D_{2\beta}$, $\eta = D_{2\beta} / D_{1-\alpha}$, $\phi = D_{2\beta} / D_\tau$ – в соответствии с теорией РГ [23, 24]:

$$D_{2\beta} = 0.1, \quad \eta = -0.14, \quad \phi = 0.13. \quad (17)$$

Остальные коэффициенты и параметры СВУ приведены в табл. 1–3.

Средний диаметр $d_f = d_f^{(I)}$, разработанный в рамках варианта I, положительный и строго убывает, что согласуется с теорией РГ [23, 24] и результатами [35, 36]. Однако в области низких температур «кажущаяся» теплота парообразования r^* должна убывать, а она, в рамках варианта I, в области низких температур растет (рис. 3, линия 3), что физически неверно.

На следующем этапе (вариант II), с целью улучшить расчетные характеристики СВУ, мы зафиксировали $\rho_c = 596.6$ кг/м³ [6] и $p_c = 1.478$ МПа [4, 12], а критическую температуру увеличили на $\Delta T = 0.04$ К, $T_c = 497.01$ К, при этом

Таблица 1. Коэффициенты a_i (5)

i	a_i	i	a_i	i	a_i
0	14.2	2	34.925616	4	–19.58629
1	8.0135284	3	–46.130888	–	–

Таблица 2. Коэффициенты d_i (7), (8)

i	d_i	i	d_i	i	d_i
1	12.216797	5	25.950505	9	5888521.5
2	25.00313	6	14.222219	10	–1877656.3
3	17.823418	7	312720.64	11	404362.75
4	–60.285465	8	–4642148.5	12	–85888.889

Таблица 3. Коэффициенты D_i (9)

i	D_i	i	D_i	i	D_i
1	1.5245216	6	10/13	11	593456.72
2	3.120115	7	122014.47	12	–345840.34
3	0.1	8	–2348194.8	13	104931.37
4	–10/14	9	3239554.6	–	–
5	0	10	–1365922.1	–	–

оставались в пределах неопределенности T_c [6], которая составляет ± 0.05 К. Коэффициенты СВУ рассчитали на основе (16) (табл. 4–6). В результате улучшилось описание теплоты парообразования (рис. 3, линия 1), однако средний диаметр на некотором интервале температур стал отрицательным, $d_f^{(II)} < 0$ (рис. 2б, линия 3), что противоречит результатам [23, 36, 41].

Отметим, что в рамках варианта II теплота парообразования, в отличие от варианта I, в окрестности тройной точки монотонно убывает.

С целью улучшить описание среднего диаметра мы уменьшили критическую плотность таким образом, чтобы условие $d_f > 0$ выполнялось при $T \in [T_{tr}, T_c]$. В результате получили следующий набор критических параметров (вариант III): $\rho_c = 595.66$ кг/м³, $T_c = 497.01$ К. Значения критических индексов, $\alpha = 0.11$, $\beta = 0.325$, $\Delta = 0.51$, и параметров $D_{2\beta}$, $\eta = D_{2\beta} / D_{1-\alpha}$, $\phi = D_{2\beta} / D_\tau$ выбраны такими же, как в вариантах I и II (17).

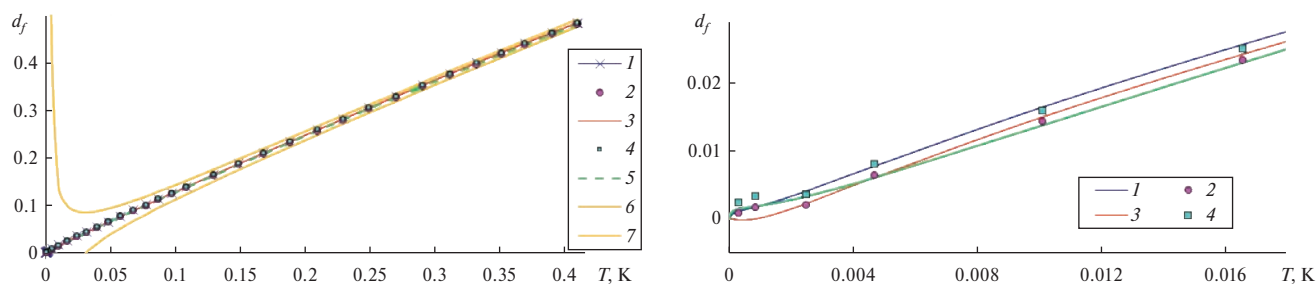


Рис. 2. Зависимости среднего диаметра от температуры в окрестности критической точки: 1 – вариант III, расчет d_f по (8), (9), $T_c = 497.01$ К и $\rho_c = 595.66$ кг/м³ [6]; 2 – d_f , данные [6], $\rho_c = 596.6$ кг/м³; 3 – вариант II, расчет d_f по (8), (9), $T_c = 497.01$ К и $\rho_c = 596.6$ кг/м³; 4 – d_f , данные [6], $\rho_c = 595.66$ кг/м³; 5 – вариант I, расчет d_f по (8), (9), $T_c = 496.97$ К и $\rho_c = 596.6$ кг/м³; 6 и 7 – границы неопределенности экспериментальных значений d_f [6].

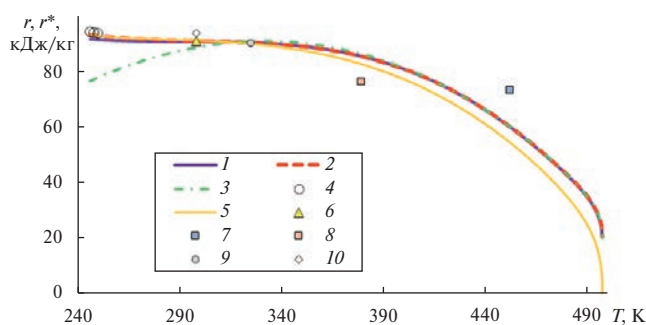


Рис. 3. Теплота парообразования и r^* как функция температуры: 1 – r^* , вариант II; 2 – r^* , вариант III; 3 – r^* , вариант I; 4 – r , расчет по (18); 5 – r , вариант III; 6 – [2]; 7 – Дукуй Ж. и др. [37]; 8 – Majer V. и др. [38]; 9 – Stephenson и др. (1987) [39]; 10 – Varushchenko и др. [40].

Остальные коэффициенты и параметры СВУ приведены в табл. 4, 7 и 8.

Выбор меньшей, по сравнению с вариантами I и II, критической плотности обусловлен тем, что в этом случае, согласно зависимости $d_f = (\rho^+ + \rho^-) / (2\rho_c) - 1$, средний диаметр растет, $d_f^{(III)} > d_f^{(II)}$ (рис. 2, линии 1 и 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В рамках варианта III не только выполняются условия а–г, но и учитываются особенности поведения в окрестности тройной точки теплоты парообразования, r , и ее производной, $r'(T)$ [42, 43]. Согласно [42], в указанной области параметров состояния поведение насыщенного пара с высокой точностью описывается уравнением Клапейрона – Менделеева, $p = \rho RT$, где R – газовая постоянная. Подставим $p = \rho RT$

в (4), учтем, что в указанной области $\rho^- \ll \rho^+$, и придем к выражению [43]:

$$r = RT^2 \frac{p'_s(T)}{p_s(T)}. \quad (18)$$

Следовательно, в окрестности тройной точки должно выполняться условие: значения теплоты парообразования, рассчитанные на основе (4) и (18), должны быть согласованы.

В [43] на основе термодинамического анализа также установлено, что функция $f(T) = |dr / dT|$ должна удовлетворять следующему условию: $f(T)$ принимает минимальное значение в некоторой окрестности тройной точки.

Таким образом, мы конкретизировали условие д), которое теперь можно сформулировать следующим образом: д) в окрестности тройной точки:

- значения теплоты парообразования, рассчитанные на основе уравнения Клапейрона – Клаузиуса и (18), должны быть согласованы;
- модуль производной dr / dT принимает минимальное значение в некоторой окрестности тройной точки;
- давление, p_s , и плотность, ρ^- , рассчитанные на основе СВУ, согласуются с уравнением Клапейрона – Менделеева.

Наши расчеты показали, что СВУ в рамках варианта III удовлетворяет всем пунктам условия д). Это подтверждается информацией, представленной на рис. 3 (линия 5 и маркеры 4) и рис. 4 (линия 2).

В [43] показано, что в области низких температур производная dr / dT удовлетворяет равенству:

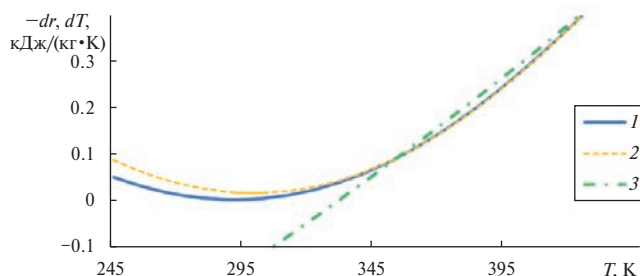


Рис. 4. Графическое представление производной $f(T) = -dr / dT$, рассчитанной в рамках вариантов I–III моделей ЛФР: 1 – вариант II; 2 – вариант III; 3 – вариант I.

$$C'_x - C_p^0 = -\frac{dr}{dT}, \quad (19)$$

где C'_x – теплоемкость насыщенной жидкости, C_p^0 – идеально-газовая теплоемкость.

Согласно (19), функция $f(T) = -dr / dT$ позволяет оценить значение $\Delta C_x = C'_x - C_p^0$ в окрестности тройной точки. В рамках варианта III в асимптотической окрестности тройной точки $\Delta C_x \simeq 0.09$ кДж/(кг К) (рис. 4).

СВУ включает уравнение линии упругости и ее производную по температуре, модифицированное уравнение Клапейрона – Клаузиуса, включающее «кажущуюся» теплоту парообразования, r^* , уравнение жидкостной ветви линии насыщения. Все перечисленные уравнения согласованы по критическим индексам, критическим параметрам и ряду коэффициентов, включая параметры (1) и (2), которые входят в (8) и (9).

Оценка точности описания p_s , ρ^- , ρ^+ и r перфтороктана на основе СВУ (5), (7)–(9) выполнена путем сравнения с данными [2–4, 6, 13–16] на основе статистических характеристик, AAD (абсолютное среднее отклонение), BIAS (систематическое отклонение), SDV (стандартное отклонение) и RMS (среднее квадратическое отклонение) [44]:

$$\text{AAD} = \frac{\sum |\delta y_i|}{n}, \text{BIAS} = \frac{\sum \delta y_i}{n},$$

$$\text{SDV} = \sqrt{\frac{\sum (\delta y_i - \text{BIAS})^2}{n-1}}, \text{RMS} = \sqrt{\frac{\sum (\delta y_i)^2}{n}}, \quad (20)$$

где $\Delta y_i = y_{\text{exp}}^{(i)} - y_{\text{calc}}^{(i)}$; $\delta y = 100 \Delta y_i / y_{\text{exp}}^{(i)}, \%$, $y_{\text{exp}}^{(i)} = y_{\text{exp}}(T_i)$ и $y_{\text{calc}}^{(i)} = y_{\text{calc}}(T_i)$ – i -я точка свойства y ($y = \rho^+$, $y = \rho^-$ или $y = p_s$) из [2–4, 6,

Таблица 4. Коэффициенты a_i (5)

i	a_i	i	a_i	i	a_i
0	14.2	2	34.879607	4	–19.554120
1	8.0078023	3	–46.058273	–	–

Таблица 5. Коэффициенты d_i (7), (8)

i	d_i	i	d_i	i	d_i
1	12.216797	5	25.991126	9	–6472111.4
2	25.00313	6	14.23235	10	2640219.9
3	17.837308	7	–221516.69	11	–840750.25
4	–60.202599	8	4662884.79	12	231337.09

Таблица 6. Коэффициенты D_i (9)

i	D_i	i	D_i	i	D_i
1	1.5256117	6	10/13	11	–377901.47
2	3.1223461	7	–44664.238	12	244943.74
3	0.1	8	1047924.6	13	–78911.374
4	–10/14	9	–1517863.7	–	–
5	0	10	726468.74	–	–

Таблица 7. Коэффициенты d_i (7), (8)

i	d_i	i	d_i	i	d_i
1	12.216797	5	25.991126	9	–7711874.6
2	25.00313	6	14.23235	10	3088530.4
3	17.837308	7	–276130.45	11	–962330.45
4	–60.202599	8	5599870.8	12	262012.24

Таблица 8. Коэффициенты D_i (9)

i	D_i	i	D_i	i	D_i
1	1.5256117	6	10/13	11	–291363.76
2	3.1223461	7	–28695.277	12	193308.71
3	0.1	8	729616.87	13	–63033.678
4	–10/14	9	–1074631.9	–	–
5	0	10	534795.57	–	–

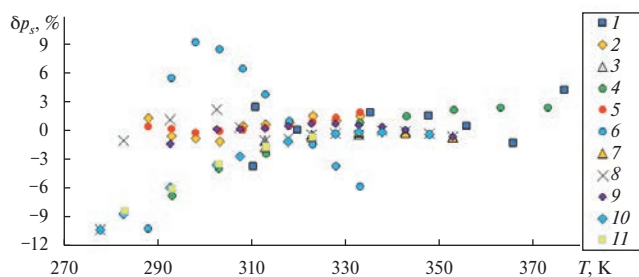


Рис. 5. Относительные отклонения $\delta p_s = (p_s^{exp} - p_s^{calc}) / p_s^{exp} 100\%$ значений p_s^{calc} , рассчитанных на основе СВУ, от данных p_s^{exp} [2–10]: 1 – опытные данные Kreglewski A. [3]; 2 – опытные данные Dias A.M.A. [2]; 3 – опытные данные Nelson W.M. [4]; 4 – [5]; 5 – рассчитаны по уравнению Antoine (1) [2]; 6 – расчет по Soft-SAFT EoS [2, 9]; 7 – табличные данные Kroenlein K. [2, 10]; 8 – экспериментальные данные, Bengesai P.N. (2016) [13, 14]; 9 – PR-MC EOS, Bengesai P.N. (2016) [14]; 10 – NIST TDE [30]; 11 – экспериментальные данные, Hassanalizadeh R. и др. (2019) [15].

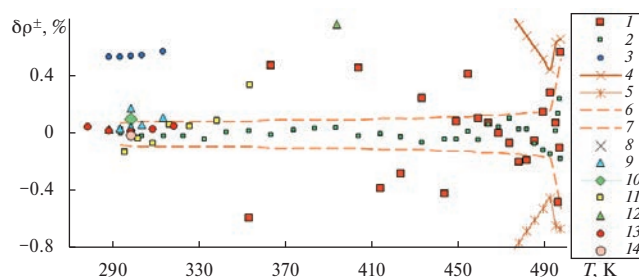
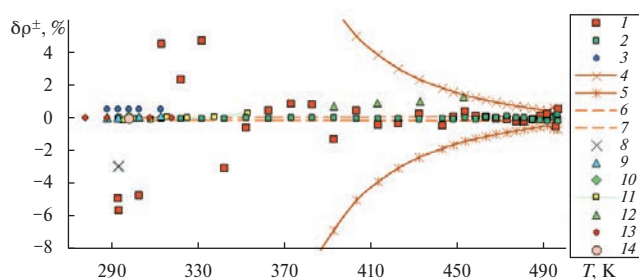


Рис. 6. Относительные отклонения $\delta X_n = (X_n^{exp} - X_n^{calc}) / X_n^{exp} 100\%$ значений X_n^{calc} , рассчитанных на основе СВУ, от данных X_n^{exp} [2, 4, 6, 8]: 1 – $X = \rho^-$, опытные данные [6]; 2 – $X = \rho^+$, опытные данные [6]; 3 – $X = \rho^+$, опытные данные [2]; 4 и 5 – границы неопределенности данных $X = \rho^-$ [6]; 6 и 7 – границы неопределенности данных ρ^+ [6]; 8 – значение $X = \rho^-$, рассчитанное по уравнению Клапейрона – Менделеева; 9 – $X = \rho^+$, расчет по Soft-SAFT EoS [2, 9]; 10 – $X = \rho^+$, расчет [2, 10]; 11 – $X = \rho^+$, опытные данные [8]; 12 – $X = \rho^+$, опытные данные [7]; 13 – $X = \rho^+$, опытные данные [16]; 14 – $X = \rho^+$, опытные данные [2].

Таблица 9. Статистические характеристики (5), (7)–(9)

Ссылка	Свой-ство	n	AAD	BIAS	SDV	RMS
[3]	p_s	8	1.91	0.53	2.36	2.27
[2]	p_s	10	0.985	0.501	0.972	1.05
[4]	p_s	5	0.496	–0.496	0.369	0.596
[13]	p_s	10	1.68	–0.940	3.41	3.37
[13] ^a	p_s	9	0.727	0.096	1.01	0.96
[14]	p_s	14	1.35	–0.82	2.86	2.87
[14] ^b	p_s	13	0.664	–0.093	0.908	0.877
[15]	p_s	5	4.03	–4.03	3.18	4.93
[5]	p_s	21	3.06	1.75	2.97	3.38
[6]	ρ^-	26	0.588	–0.383	1.2	1.24
[5]	ρ^-	21	27.3	–25.2	52.2	56.8
[6]	ρ^+	32	0.062	0.0135	0.0886	0.0882
[16]	ρ^+	5	0.0744	0.0744	0.0212	0.0768
[2]	ρ^+	5	0.583	0.583	0.0137	0.583
[7]	ρ^+	4	1.0	1.0	0.238	1.02
[8]	ρ^+	7	0.0858	0.0573	0.11	0.116
[5]	ρ^+	21	2.87	2.87	2.49	3.76
[2] ^c	ρ^+	5	0.583	0.583	0.012	0.583
[2] ^d	ρ^+	5	0.064	0.064	0.0135	0.0652

^{a, b} Из расчета исключена экспериментальная точка ($T_{exp} = 277.72$ К, $p_{exp} = 0.00107$ МПа), в которой $\delta p_s = -10.3\%$

^c Расчет по степенному уравнению [2]

^d Расчет по soft-SAFT уравнению состояния [11]

13–16] или рассчитанных на основе СВУ (5), (7)–(9).

Точность СВУ оценивалась также на основе графического представления неопределенностей $\delta p_s = (p_s^{exp} - p_s^{calc}) / p_s^{exp} 100, \%$ (рис. 5), $\delta \rho^- = (\rho_{exp}^- - \rho_{calc}^-) / \rho_{exp}^- 100, \%$ и $\delta \rho^+ = (\rho_{exp}^+ - \rho_{calc}^+) / \rho_{exp}^+ 100, \%$ (рис. 6).

Согласно результатам, представленным на рис. 2–6, табл. 9 (вариант III), точность описания p_s , ρ^- , ρ^+ , r , d_f соответствует неопределенности опытных данных [2, 4, 6, 8, 16].

Температура кипения при нормальном давлении, $T_b = 377.907$ К, и ацентрический фактор, $\omega = 0.621529$, рассчитаны по зависимости (5), для ω также использована формула [44]:

$$\omega = -\log_{10}(p_s(T_0) / p_c) - 1, \quad (21)$$

где $T_0 = 0.7T_c = 347.907$ К.

В литературе [2, 5, 43] и на интернет-сайтах [45, 46] приводятся другие значения T_b : 375.23 К [2], 377.15 К [5, 43], 376.55 К [45]; 379.0 К [46]. Ацентрический фактор приводится в [4], $\omega = 0.508376$. Следует отметить, что в [2, 4, 5, 43, 45, 46] не указано, каким образом получены приведенные в этих работах значения T_b и ω .

Наибольшее расхождение при описании p_s мы имеем с NIST TDE [30] и данными [15], которые совпадают с [30]. Вместе с тем в настоящее время при расчете термодинамических данных на линии упругости широко используются зависимости NIST TDE [30]. Поэтому представляет интерес рассмотреть вариант модели (5), для которой в (16) используются только данные [30]. Отметим, при поиске коэффициентов модели p_s (5) (варианты I–III) в базу данных для поиска минимума выражения (16) не включались табличные значения [5, 30].

Параметры (5), которые мы рассчитали на основе NIST TDE [30], приведены в табл. 10. Значения p_s , рассчитанные на основе (5) с коэффициентами табл. 10, систематически занижены относительно экспериментальных данных [2, 3, 14] (рис. 7). Заметим, мы рассмотрели различные варианты p_c и T_c , которые перечислены в разделе 3 (Анализ экспериментальных данных и расчет коэффициентов СВУ). Точность описания данных [2, 3, 13, 14] во всех вариантах оказалась практически одинаковой, поэтому мы приводим здесь только один вариант расчета

Таблица 10. Коэффициенты a_i (5)

i	a_i	i	a_i	i	a_i
0	14.2	2	34.879607	4	−19.554120
1	8.0078023	3	−46.058273	−	−

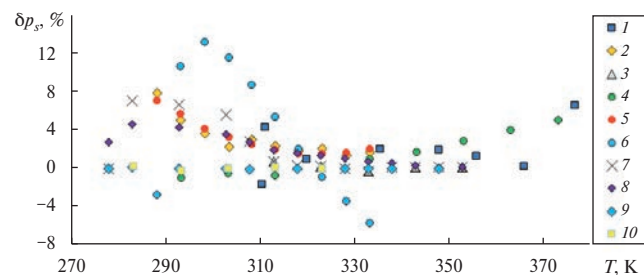


Рис. 7. Относительные отклонения $\delta p_s = (p_s^{exp} - p_s^{calc}) / p_s^{exp} 100, \%$ значений p_s^{calc} , рассчитанных на основе СВУ, от данных p_s^{exp} [2–10]: 1 – опытные данные [3]; 2 – опытные данные [2]; 3 – опытные данные [4]; 4 – [5]; 5 – рассчитаны по уравнению Antoine (1) [2]; 6 – расчет по Soft-SAFT EoS [2, 9]; 7 – опытные данные [13, 14]; 8 – PR-MC EOS [14]; 9 – NIST TDE [30]; 10 – экспериментальные данные [15].

при $p_c = 1.66$ МПа, $T_c = 502.2$ К. Оказалось, что (5), с параметрами табл. 10, уступает по точности вариантам II и III (табл. 4): AAD=3.1% [2] и AAD=0.985%, AAD=2.4% [3] и AAD=1.9%; AAD=2.3% [14] и AAD=1.35%.

На основе уравнений (5), (7)–(9) мы рассчитали таблицы (вариант III), включающие p_s , ρ^- , ρ^+ , r^* , r для диапазона температур от T_{tr} до T_c . Температура тройной точки, $T_{tr} = 246.15$ К, выбрана в соответствии с [46]. Заметим, в [47] приводится $T_{tr} = 248.15$ К, поэтому в табл. 11 мы включили и эту температуру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СВУ (5), (7)–(9) с более высокой точностью, чем [5, 8, 10, 30], передает опытные данные о p_s , ρ^- и ρ^+ [2–4, 6, 13, 14, 16] (рис. 5, рис. 6 и табл. 9) в диапазоне от 277 К до T_c . При этом СВУ передает средний диаметр линии насыщения перфтороктана в соответствии с современной теорией РГ для асимметричных систем [23, 24] (2), d_f монотонно убывает и остается положительным при любой температуре от тройной

Таблица 11. Термодинамические свойства C_8F_{18} на линии насыщения

T , К	p_s , МПа	ρ^- , кг/м ³	ρ^+ , кг/м ³	r^* , кДж/кг	r , кДж/кг
246.15	0.00013	0.027	1874.1	93.24	93.24
248.15	0.00015	0.032	1870.2	93.07	93.07
250	0.00017	0.036	1866.4	92.92	92.92
260	0.00036	0.074	1845.4	92.24	92.23
270	0.00072	0.14	1823.1	91.75	91.75
280	0.00136	0.251	1799.6	91.42	91.41
290	0.00242	0.431	1775.2	91.19	91.16
300	0.00415	0.712	1749.9	91	90.97
310	0.00687	1.139	1723.7	90.82	90.76
320	0.01099	1.768	1696.8	90.59	90.5
330	0.01709	2.674	1669.2	90.26	90.11
340	0.02589	3.948	1641	89.78	89.56
350	0.03827	5.70	1612	89.09	88.77
360	0.05529	8.06	1582.2	88.15	87.7
370	0.07818	11.18	1551.6	86.91	86.28
380	0.1083	15.25	1520	85.32	84.46
390	0.1471	20.46	1487.2	83.33	82.18
400	0.1962	27.06	1452.8	80.89	79.39
410	0.2571	35.37	1416.6	77.98	76.04
420	0.3313	45.78	1378.1	74.56	72.09
430	0.4201	58.8	1336.6	70.6	67.5
440	0.5247	75.2	1291.3	66.09	62.24
450	0.6463	96.1	1241.1	61.03	56.3
460	0.7857	123.28	1184.4	55.42	49.65
470	0.9437	159.88	1118.1	49.29	42.24
480	1.1215	212.3	1036.3	42.56	33.84
490	1.3213	301.17	916.66	34.55	23.2
497.01	1.478	595.66	595.66	19.87	0

точки и до критической точки, за исключением самой критической точки, в которой $d_f = 0$. В рамках предложенной модели СВУ согласованы критические параметры перфтороктана: $p_c = 1.478$ МПа, $\rho_c = 595.66$ кг/м³, $T_c = 497.01$ К; рассчитаны таблицы, включающие p_s , ρ^- , ρ^+ , r^* , r в температурном диапазоне от T_{tr} до T_c .

Предложенный метод может быть использован при разработке линии фазового равновесия веществ, недостаточно исследованных в термодинамическом отношении и для которых имеются противоречивые данные о критических параметрах, p_s , ρ^- , ρ^+ , r^* и r .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu A.-L., Chuang L.-H., Chen K.-J. et al. // Int. Ophthalmol. 2019. V. 39. P. 2767.
2. Dias A.M.A., Caco A.I., Coutinho J.A.P. et al. // Fluid Phase Equilib. 2004. V. 225. P. 39–47.
3. Kreglewski A. Bulletin de L'academie Polonaise des Sciences X. 1962. P. 629–631.
4. Nelson W.M., Tebbal Z., Naidoo P. et al. // Fluid Phase Equilib. 2016. V. 408. P. 33–37.
5. Промышленные фторорганические продукты: Справ. изд. / Б.Н. Максимов, В.Г. Барабанов, И.Л. Серушкин и др. Л.: Химия, 1990. 445 с.
6. Хайрулин Р.А., Станкус С.В. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. С. 529.
7. Мустафаев М.Р., Назиев Я.М., Каграманов М.К. // Теплофизика высоких температур. 1995. Т. 33. С. 359.
8. Синицын Е.Н., Михалевич Л.А., Янковская О.П. и др. Теплофизические свойства фторорганических соединений. Экспериментальные данные и методы расчета: Справочник. Екатеринбург: Наука, 1995. 178 с.
9. Dias A.M.A., Pâmies J.C., Coutinho J.A.P. et al. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 1450–1457.
10. Kroenlein K. NIST ThermoData Engine, Thermodynamics Research Center (TRC), National Institute of Standards and Technology, USA, 2015.
11. Vandana V., Rosenthal D., Teja A. // Fluid Phase Equilib. 99 (1994) 209–218.
12. AspenTech, Aspen Technology, Massachusetts, USA, 2010.
13. Bengesai P.N., Nelson W.M., Naidoo P., Ramjugernath D. // J. Chem. Eng. Data. 2016. V. 61. P. 3363.
14. Bengesai P. // A thesis for the degree Master of Science in Engineering (Chemical Engineering) in the College of Agriculture, Engineering and Science. University of KwaZulu-Natal, Durban. 2016. 134 p.
15. Hassanalizadeh R., Nelson W.M., Naidoo P. et al. // Fluid Phase Equilib. 2019. V. 485. P. 146.
16. Morgado P., Colaço B., Santos V. et al. // Molecular Physics. 2020. P. 118. P. e1722270.
17. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. и др. // Вестн. Международной академии холода. 2021. № 2. С. 98.
18. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. // Холодильная техника. 2017. № 3. С. 26.
19. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. и др. // Вестн. Международной академии холода. 2019. № 3. С. 87.
20. Rykov S.V., Kudryavtseva I.V., Sverdlov A.V., Rykov V.A. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2285. P. 030070.
21. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Попов П.В., Нурдыева М. // Вестн. Международной академии холода. 2021. № 3. С. 65.
22. Kudryavtseva I.V., Rykov V.A., Rykov S.V., Ustyuzhanin E.E. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1385. P. 012010.
23. Wang L., Zhao W., Wu L. et al. // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. P. 124103.
24. Zhou Z., Cai J., Hu Y. // Molecular Physics. 2022. V. 120. P. e1987541.
25. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 272 с.
26. Rykov S.V., Kudryavtseva I.V., Rykov V.A. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1147. P. 012017.
27. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. и др. // Вестн. Международной академии холода. 2022. № 4. С. 76.
28. Stankus S.V., Khairulin R.A. // Int. J. Thermophys. 2006. V. 27. P. 1110–1122.
29. Хайрулин Р.А., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1719.
30. Frenkel M., Chirico R.D., Diky V. et al. NIST ThermoData Engine 6.0, National Institute of Standards and Technology; NIST Applied Chemicals and Materials Division: Thermodynamics Research Center (TRC), 2005.
31. Ermakov G.V., Skripov V.P. // Russ. J. Phys. Chem. 1967. V. 41. P. 39.
32. Ермаков Г.В., Скрипов В.П. Теплофизика. Вып. 1. Тр. отд. физ.-техн. проблем Уральского научного центра АН СССР. Свердловск, 1971.
33. Хайрулин Р.А., Станкус С.В. // Вестн. СибГУТИ. 2009. № 3. С. 117.
34. Форсайт Дж., Малькольм Н., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980. 280 с.
35. Vorob'ev V.S., Ochkov V.F., Rykov V.A. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1147. P. 012016.
36. Garrabos Y., Lecoutre C., Marre S. et al. // Phys. Rev. E. 2018. V. 97. P. 020101(R).
37. Dykyj J., Svoboda J., Wilhoit R.C. et al. Vapor Pressure of Chemicals: Part A. Vapor Pressure and Antoine Constants for Hydrocarbons and Sulfur, Selenium, Tellurium and Hydrogen Containing Organic Compounds. Springer, Berlin, 1999. 373 p.
38. Majer V., Svoboda V. Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation, Blackwell Scientific Publications. Oxford, 1985. 300 p.
39. Stephenson R.M., Malanowski S. Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds. 1987. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-3173-2>

40. *Varushchenko R.M., Bulgakova L.L., Minzabekyants P.S., Makarov K.N.* // Russ. J. Phys. Chem. 1981. V. 55. P. 1480.
41. *Vorob'ev V.S., Ustyuzhanin E.E., Ochkov V.F. et al.* // High Temp. 2020. V. 58. P. 333–341.
42. *Шпильрайн Э.Э.* // Теплофизика высоких температур. 1966. Т. 4. С. 450–451.
43. *Клецкий А.В.* Исследование и описание взаимосогласованными уравнениями состояния термодинамических свойств и вязкости холодильных агентов // Автореф. дис. ... уч. ст. доктора техн. наук. Л.: ЛТИХП, 1978. 48 с.
44. *Рыков С.В., Кудрявцева И.В.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. С. 1421–1427.
45. [https://f2chemicals.com/pdf/sds/Perfluoro-n-octane\(307-34-6\).pdf](https://f2chemicals.com/pdf/sds/Perfluoro-n-octane(307-34-6).pdf)
46. <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C307346&Mask=4#Thermo-Phase>
47. *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie.* 4 Aufl. Br. 1. Berlin: Springer-Verlag, 1918. 984 s.

УДК 541.123.3

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ – ПАР И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ *n*-ПРОПИЛБЕНЗОЛ – *n*-АЛКИЛБЕНЗОЛЫ

© 2024 г. Ю.К. Сунцов^а, Н.С. Сунцова^а

Воронежский государственный университет, 394018, Воронеж, Россия

*E-mail: jsyntsov@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2023

После доработки 29.09.2023

Принята к публикации 02.10.2023

Исследованы фазовые равновесия жидкость – пар растворов четырех бинарных систем, образованных *n*-пропилбензолом и *n*-алкилбензолами. Установлено, что вклады межмолекулярных взаимодействий в энергию Гельмгольца для растворов постоянных молярных концентраций, образованных *n*-пропилбензолом и *n*-алкилбензолами, дробно-линейно зависят от молярной массы *n*-алкилбензола в гомологическом ряду. Соответствующие уравнения получены.

Ключевые слова: фазовые равновесия жидкость – пар, энергии Гельмгольца и Гиббса, энтальпия, энтропия растворов, прогнозирование термодинамических свойств бинарных растворов.

DOI: 10.31857/S0044453724030044, EDN: QQN11M

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамическая теория растворов на настоящей стадии ее развития не столько предсказывает, сколько интерпретирует с молекулярной точки зрения наблюдаемые на опыте зависимости для термодинамических функций смешения. Дальнейшее развитие термодинамики жидкого состояния требует явного учета молекулярных концепций [1, 2]. При производстве *n*-алкилбензолов часто встречаются растворы, образованные *n*-пропилбензолом и *n*-алкилбензолами. Алкилбензолы широко используются в химической технологии в качестве растворителей, экстрагентов и пластификаторов [3, 4]. Литературные данные о термодинамических свойствах этих растворов носят фрагментарный характер, так как исследования часто проводились в технологических целях [5, 6]. Отметим, что существующие методы расчета свойств многокомпонентных производственных растворов базируются на свойствах их бинарных составляющих [7]. Нами исследованы фазовые равновесия жидкость – пар и объемные свойства растворов бинарных систем, образованных

n-пропилбензолом (общий компонент бинарных растворов) и бензолом, толуолом, этилбензолом, *n*-бутилбензолом во всем диапазоне концентраций при различных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные растворы готовились из реактивов марки «х.ч.», обезвоженных по методикам [8] и ректифицированных без доступа воздуха, на ректификационной лабораторной колонне ОВ-503/1. Контроль остаточной влаги в реактивах осуществлялся потенциометрическим титрованием с использованием реактива Фишера [9]. Содержание воды в очищенных реактивах не превышало 0.01%. Константы очищенных веществ совпадали (табл. 1) с литературными данными [10–12]. Температуры кипения растворов (*T*) измерялись платиновым термометром сопротивления с точностью ± 0.05 К при различных давлениях (*P*) с использованием эбулиметров Свентославского. Измерение давления в эбулиметре осуществлялось ртутным манометром с помощью катетометра с точностью ± 6.6 Н/м². Постоянство давления в системе

Таблица 1. Свойства очищенных веществ

Экспериментальные данные				Литературные данные		
Вещество	ρ_4^{20}	T , К	n_D^{20}	ρ_4^{20} ,	T , К	n_D^{20}
Бензол	0.8789	353.3	1.5008	0.8790	353.25	1.5011
Толуол	0.8671	383.8	1.4965	0.8669	383.77	1.4969 1.4961
Этилбензол	0.8672	409.4	1.4959	0.8671	409.3	1.4959
<i>n</i> -Пропилбензол	0.8620	432.3	1.4916	0.8619	432.4	1.4920
<i>n</i> -Бутилбензол	0.8613	456.4	1.4898	0.8609	456.4	1.4898

Обозначения: ρ_4^{25} – плотность. T – температура кипения при нормальном давлении, n_D – показатель преломления при $T = 298$ К.

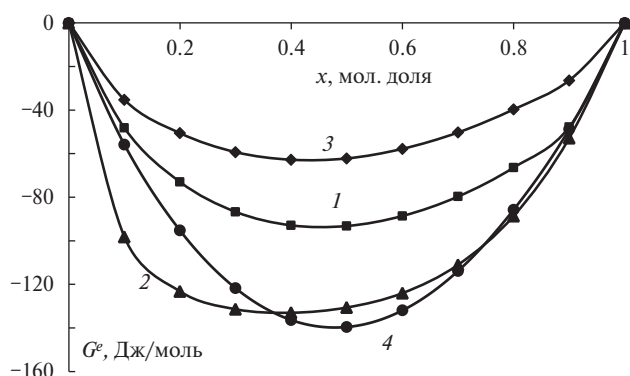


Рис. 1. Зависимости избыточной энергии Гиббса (G^E) от состава растворов систем при $T = 353$ К: 1 – *n*-пропилбензол – бензол; 2 – *n*-пропилбензол – толуол; 3 – *n*-пропилбензол – *n*-этилбензол; 4 – *n*-пропилбензол – *n*-бутилбензол; x – мольная доля *n*-пропилбензола.

поддерживалось изодромным регулятором с точностью ± 6.6 Н/м² [13]. Атмосферное давление измерялось с той же точностью ртутным барометром первого класса. Плотность растворов определяли пикнометрами Оствальда с точностью ± 0.1 кг/м³ [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе экспериментальных $P = f(T)$ данных построены изотермы давления $P = f(x)$ насыщенного пара растворов систем. Ранее установлено, что при пониженных давлениях паровая фаза растворов подчиняется законам идеального газа [7]. Составы паровых фаз растворов рассчитывали численным интегрированием уравнения Дюгема – Маргулеса методом Рунге – Кутты четвертого порядка, которое при $T = \text{const}$ и условии идеальности паровой фазы приобретает вид [13]:

$$dy = y(1 - y) dP / (y - x)P, \quad (1)$$

где: x , y – мольные доли высококипящего компонента в жидкости и паре, P – давление насыщенного пара бинарного раствора. На основе полученных P - X - Y - T данных (табл. 2) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны значения коэффициентов активности (γ_i), избыточные химические потенциалы компонентов (μ_i^E) и изобарные потенциалы растворов (G^E) систем [14].

Анализ полученных результатов свидетельствует, что растворы систем обладают отрицательными отклонениями от идеального состояния. Концентрация *n*-пропилбензола в паровой фазе систем увеличивается при возрастании молярной массы второго компонента раствора. При ректификации растворов систем *n*-пропилбензол – бензол, *n*-пропилбензол – толуол и *n*-пропилбензол – этилбензол концентрация *n*-пропилбензола в паровой фазе меньше, чем второго компонента раствора. Наоборот, в случае растворов *n*-пропилбензол – *n*-бутилбензол концентрация молекул *n*-пропилбензола в паровой фазе больше, чем у второго компонента раствора (табл. 2). Повышение температуры (давления) смещает равновесие жидкость – пар растворов систем, обогащая ее компонентами с большей мольной теплотой испарения, что согласуется с правилом Вревского [15]. Отметим, что возрастание молекулярной массы второго компонента растворов связано с альтернативой величины ($G^E < 0$) для растворов систем (рис. 1).

Рассчитанные по методу Льюиса – Рендала значения термодинамических функций растворов не удалось связать уравнением с молярной

Таблица 2. Фазовые равновесия жидкость – пар и термодинамические свойства растворов систем *n*-пропилбензол – *n*-алкилбензолы при различных *T*, К

Параметр	<i>n</i> -пропилбензол – бензол, <i>T</i> = 363 К										
<i>x</i>	1.0000	0.9000	0.8000	0.7000	0.6000	0.5000	0.4000	0.3000	0.2000	0.1000	0.0000
<i>y</i>	1.0000	0.4532	0.2639	0.1704	0.1148	0.0782	0.0525	0.0335	0.0191	0.0081	0.0000
<i>p</i>	11.42	22.45	34.13	46.05	58.20	70.58	83.21	96.05	109.14	122.46	135.66
<i>V</i>	149.7	144.4	139.2	133.9	128.7	123.5	118.2	113.0	107.7	102.5	97.2
<i>G^e</i>	0.00	-58.0	-80.5	-96.7	-107.6	-113.1	-112.5	-104.6	-87.4	-56.5	0.00
<i>A^r</i>	21.43	21.07	20.65	20.23	19.81	19.39	18.97	18.54	18.11	17.67	17.24
<i>n</i> -пропилбензол – бензол, <i>T</i> = 353 К											
<i>y</i>	1	0.4261	0.2438	0.1561	0.1048	0.0712	0.0477	0.0304	0.0174	0.0074	0
<i>p</i>	7.621	16.03	24.86	33.84	42.96	52.21	61.61	71.15	80.85	90.67	100.52
<i>V</i>	148.2	143.1	137.8	132.6	127.4	122.2	117.0	111.8	106.6	101.4	96.0
<i>G^e</i>	0.00	-47.8	-66.4	-79.7	-88.6	-93.2	-92.9	-86.7	-73.0	-48.2	0.00
<i>A^r</i>	20.15	19.55	18.92	18.28	17.65	17.02	16.40	15.76	15.13	14.50	13.86
<i>n</i> -пропилбензол – бензол, <i>T</i> = 343 К											
<i>y</i>	1.0000	0.3959	0.2220	0.1410	0.0943	0.0640	0.0429	0.0274	0.0157	0.0067	0.0000
<i>p</i>	4.977	11.24	17.77	24.40	31.13	37.96	44.88	51.90	59.02	66.25	73.54
<i>V</i>	146.6	141.5	136.3	131.1	125.9	120.7	115.5	110.3	105.1	99.9	94.7
<i>G^e</i>	0.00	-37.8	-49.5	-56.6	-59.0	-59.7	-57.5	-54.1	-47.1	-34.3	0.00
<i>A^r</i>	20.75	20.12	19.47	18.83	18.18	17.54	16.90	16.26	15.62	14.97	14.32
<i>n</i> -пропилбензол – толуол, <i>T</i> = 353 К											
<i>y</i>	1.000	0.6636	0.4515	0.3212	0.2318	0.1648	0.1131	0.0736	0.0435	0.0191	0.0000
<i>p</i>	7.621	10.24	13.16	16.24	19.37	22.52	25.66	28.84	32.14	35.68	39.69
<i>V</i>	148.2	144.7	141.3	137.8	134.4	131.0	127.5	124.1	120.6	117.2	113.7
<i>G^e</i>	0.00	-52.9	-88.6	-111.0	-124.0	-130.6	-133.0	-131.4	-123.2	-98.2	0.00
<i>A^r</i>	20.15	19.80	19.44	19.03	18.61	18.21	17.82	17.43	17.01	16.57	16.09
<i>n</i> -пропилбензол – толуол, <i>T</i> = 343 К											
<i>y</i>	1.0000	0.6354	0.4305	0.3029	0.2161	0.1534	0.1063	0.0697	0.0409	0.0179	0.0000
<i>p</i>	4.977	6.933	9.066	11.24	13.44	15.67	17.95	20.25	22.58	24.96	27.12
<i>V</i>	146.6	143.2	139.8	136.4	133.0	129.5	126.1	122.7	119.3	115.9	112.4
<i>G^e</i>	0.00	-61.3	-68.6	-69.4	-68.4	-66.3	-59.1	-52.9	-43.4	-29.6	0.00
<i>A^r</i>	20.75	20.12	19.47	18.83	18.18	17.54	16.90	16.26	15.62	14.97	14.32
<i>n</i> -пропилбензол – этилбензол, <i>T</i> = 353 К											
<i>y</i>	1.0000	0.8103	0.6532	0.5217	0.4102	0.3149	0.2327	0.1615	0.0997	0.0460	0.0000
<i>p</i>	7.621	8.426	9.292	10.159	11.039	11.932	12.852	13.772	14.719	15.665	16.661

Параметр	<i>n</i> -пропилбензол – этилбензол, $T = 353$ К										
V	148.2	146.4	144.6	142.9	141.1	139.4	137.6	135.8	134.1	132.3	130.9
G^e	0.00	-26.4	-39.7	-50.3	-57.8	-62.2	-62.8	-59.3	-50.6	-35.3	0.00
A^r	20.15	19.98	19.79	19.61	19.42	19.23	19.04	18.84	18.64	18.44	18.23
<i>n</i> -пропилбензол – этилбензол, $T = 343$ К											
y	1.0000	0.8045	0.6447	0.5123	0.4011	0.3068	0.2260	0.1564	0.0963	0.0443	0.0000
p	4.977	5.533	6.133	6.746	7.359	7.986	8.626	9.279	9.933	10.599	11.283
V	146.6	144.9	143.1	141.4	139.6	137.9	136.1	134.3	132.6	130.8	129.1
G^e	0.00	-27.0	-32.1	-33.2	-36.3	-35.9	-33.7	-29.8	-25.4	-17.3	0.00
A^r	20.75	20.57	20.38	20.19	20.00	19.80	19.60	19.40	19.20	18.99	18.78
<i>n</i> -пропилбензол – <i>n</i> -бутилбензол, $T = 363$ К											
y	1.0000	0.9593	0.9089	0.8490	0.7785	0.6958	0.5990	0.4852	0.3508	0.1910	0.0000
p	11.42	10.68	9.95	9.24	8.55	7.88	7.24	6.63	6.03	5.45	4.93
V	149.7	151.4	153.2	154.9	156.7	158.4	160.2	161.9	163.7	165.4	167.1
G^e	0.00	-48.0	-77.1	-93.9	-101.3	-100.9	-93.9	-80.9	-62.4	-38.8	0.00
A^r	19.56	19.82	20.07	20.31	20.53	20.76	20.97	21.18	21.38	21.58	21.76
<i>n</i> -пропилбензол – <i>n</i> -бутилбензол, $T = 353$ К											
y	1.0000	0.9612	0.9144	0.8581	0.7907	0.7100	0.6136	0.4984	0.3608	0.1964	0.0000
p	7.621	7.146	6.639	6.133	5.639	5.173	4.706	4.266	3.866	3.506	3.176
V	148.2	149.9	151.7	153.4	155.1	156.8	158.5	160.3	162.0	163.7	165.3
G^e	0.00	-48.8	-85.7	-113.8	-131.9	-139.5	-136.3	-121.7	-95.2	-55.8	0.00
A^r	20.15	20.41	20.68	20.93	21.18	21.40	21.63	21.85	22.04	22.22	22.40
<i>n</i> -пропилбензол – <i>n</i> -бутилбензол, $T = 343$ К											
y	1.0000	0.9646	0.9183	0.8614	0.7930	0.7114	0.6142	0.4986	0.3607	0.1953	0.0000
p	4.977	4.680	4.320	3.973	3.653	3.346	3.040	2.760	2.493	2.240	1.985
V	146.6	148.3	150.0	151.7	153.4	155.1	156.8	158.5	160.2	161.9	163.6
G^e	0.00	-26.68	-63.10	-83.93	-86.81	-83.74	-84.62	-72.62	-56.11	-34.26	0.00
A^r	20.75	21.01	21.28	21.54	21.77	22.00	22.23	22.44	22.64	22.84	23.06

Обозначения: x , y – мол. доли *n*-пропилбензола в жидкой и паровой фазе соответственно; p – давление насыщенного пара растворов (кПа); V – мольный объем растворов (см³/моль); G^e – избыточная энергия Гиббса растворов (Дж моль⁻¹); A^r – энергия Гельмгольца растворов (кДж моль⁻¹).

массой компонентов и составом систем. Для установления этой связи значения термодинамических функции растворов были рассчитаны с использованием «отсчетного состояния» – системы без межмолекулярного взаимодействия.

Это идеальный газ, взятый при температуре (T), объеме (V) и составе (X) реальной жидкости. Вклады межмолекулярного взаимодействия (ММВ) в изменение термодинамической функции определяются как разность значений

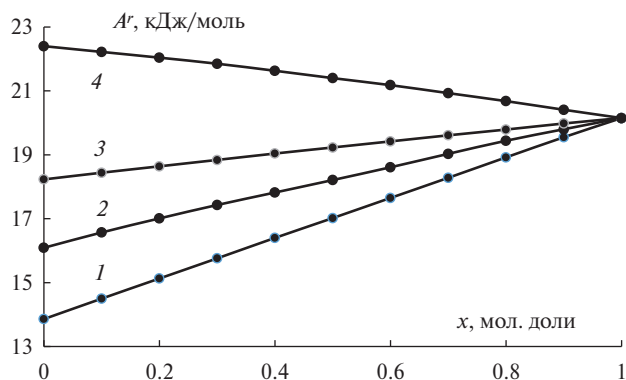


Рис. 2. Зависимости энергии Гельмгольца (A') от состава систем при $T = 353$ К: 1 — *n*-пропилбензол — бензол; 2 — *n*-пропилбензол — толуол; 3 — *n*-пропилбензол — *n*-этилбензол; 4 — *n*-пропилбензол — *n*-бутилбензол; x — мольная доля *n*-пропилбензола.

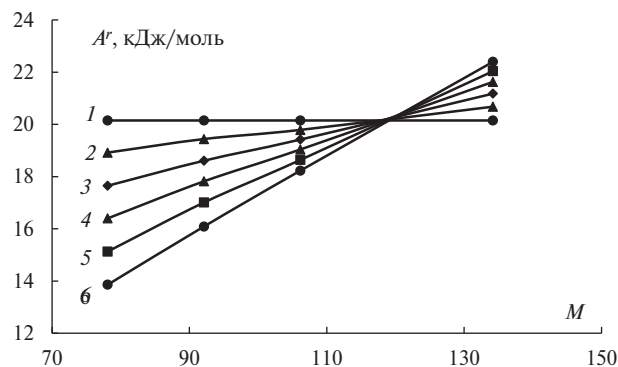


Рис. 3. Зависимости энергии Гельмгольца (A') от молярной массы *n*-алкилбензола для растворов постоянных мольных концентраций систем *n*-пропилбензол — *n*-алкилбензола при $T = 353$ К; $x = 1$ (1), 0.8 (2), 0.6 (3), 0.4 (4), 0.2 (5), 0 мол. долей *n*-пропилбензола (6).

этой функции для «отсчетного состояния» системы и реальной жидкой системы. Постоянство объема ($V = \text{const}$) исключает работу против любых сил, кроме сил межмолекулярного взаимодействия. Изотермический вариант ($T = \text{const}$) обуславливает изменение энтропии жидкости только за счет ММВ, но не температуры. В случае перехода моля раствора из состояния без ММВ молекул (подобное жидкости состояние со свойствами идеального газа) в состояние с ММВ (жидкость) для изменения энергии Гельмгольца (A') получили, например [1, 2, 16, 17]:

$$A' = RT \sum_i x_i \ln \frac{x_i RT}{\bar{p}_i V_x} - RT + P_x V_x, \quad (2)$$

где: x_i — мольная доля i -компонента в растворе; $\bar{p}_i$ — парциальное давление компонента раствора; P_x — давление насыщенного пара раствора; V_x — мольный объем раствора состава x_i ; R — газовая постоянная; T — температура, К.

Значения энергии Гельмгольца растворов систем (A') возрастают с увеличением молярной массы *n*-алкилбензола в гомологическом ряду (рис. 2). Возрастание значений (A') ММВ связано с затруднением условий перехода молекул компонентов в паровую фазу систем, что согласуется с уменьшением давления насыщенного пара растворов (табл. 2). Анализом полученных нами данных установлено, что для растворов постоянных мольных концентраций ($x_1 = \text{const}$) энергия Гельмгольца (A') дробно-ли-

нейно зависит от молярной массы (M) *n*-алкилбензола в гомологическом ряду: $A' = k_i M + b_i$ (рис. 3). Значения коэффициентов k_i и b_i изотерм $A' = k_i M + b_i$, в свою очередь, оказались линейно зависящими от состава растворов систем, что позволило предложить уравнение вида:

$$A' = (-0.1516x + 0.1526)M + 18.098x + 2.0176, \quad (3)$$

где: x — мол. доля *n*-пропилбензола (общий растворитель) в бинарных растворах; M — молярная масса *n*-алкилбензола. Уравнение (3) описывает энергию Гельмгольца (A') растворов систем при $T = 353$ К с точностью ± 0.05 кДж/моль. Вид уравнения (3) сохраняется при других температурах и для растворов других систем. Установленная закономерность подтверждает правомерность использования гипотезы об аддитивности вкладов химических групп в термодинамические свойства растворов, лежащей в основе теории «групповых» моделей растворов [7, 15]. Отметим, что ранее уравнения вида (3) были получены для растворов бинарных систем, образованных этанолом и *n*-алкилэтаноеатами, *n*-алкилпропаноеатами, *n*-алкилбутаноеатами; *n*-пропанолом и *n*-бутанолом с *n*-алкилэтаноеатами, а также для систем, образованных *n*-пропанолом, *n*-бутанолом, изопропанолом, изобутанолом и веществами гомологического ряда алифатических кетонов, бензолом и алкилбензолами [см., например, работы [16, 17–27]. Установленная закономерность изменения энергии Гельмгольца для растворов

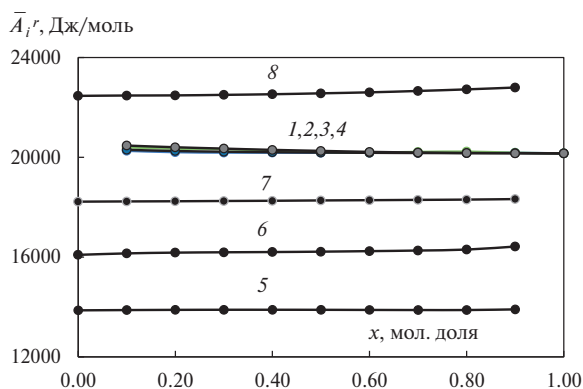


Рис. 4. Зависимости значений парциальной энергии Гельмгольца ($\bar{A}_i^r$) для n -пропилбензола (общий компонент растворов — 1–4) и вторых компонентов растворов систем (5–8) от состава систем: 1, 5 — n -пропилбензол — бензол; 2, 6 — n -пропилбензол — толуол; 3, 7 — n -пропилбензол — этилбензол; 4, 8 — n -пропилбензол — n -бутилбензол при $T = 353$ К: x — мол. доля n -пропилбензола.

постоянного мольного состава, вероятно, может быть вызвана «сходством молекулярно-статистической структуры растворов» [18]. Установленная закономерность позволяет прогнозировать термодинамические свойства растворов бинарных систем, используя свойства чистых компонентов и всего двух растворов одинаковой мольной концентрации. Точность прогнозирования свойств растворов зависит только от точности экспериментальных данных.

Для определения вклада молекул компонентов в ММВ в растворах по уравнению (4) рассчитаны значения парциальных значений энергии $\bar{A}_i^r$ [17,27]:

$$\bar{A}_i^r = \left(\frac{\partial A^r}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_2} = RT \ln \frac{x_i RT}{p_i V} - RT \frac{\bar{V}_i}{V} + P \bar{V}_i, \quad (4)$$

где: $\bar{V}_i$, $\bar{p}_i$ — соответственно парциальные мольный объем и давление i -компонента в растворе состава x_i мольных долей; V , P — мольный объем и давление насыщенного пара раствора. Отметим, что при $x_i = 1$ уравнение (4) совпадает с уравнением для чистого компонента. Оказалось, что значения $\bar{A}_i^r$ n -пропилбензола в растворах систем меняются незначительно. Значения $\bar{A}_i^r$ для молекул n -алкилбензолов дискретно возрастают (на каждую группу — CH_2 -) с увеличением молекулярной массы, что связано с возрастанием роли молекул сложного

эфира в структурообразовании растворов систем (рис. 4). Эта закономерность подтверждает правомерность гипотезы, лежащей в основе статистических моделей растворов, известных как «групповые» [7]. Уравнение:

$$\begin{aligned} \bar{A}_i^e &= A_i^r - \bar{A}_i^r = \\ &= RT \ln \gamma_i - RT \left(\ln \frac{V_i^0}{V} - \frac{\bar{V}_i}{V} + 1 \right) + P_i^0 V_i^0 - P \bar{V}_i, \quad (5) \end{aligned}$$

где γ_i , V_i^0 , P_i^0 — коэффициент активности,

мольный объем и давление насыщенного пара i -компонента соответственно; V , $\bar{V}_i$ — мольных объем раствора и парциальный мольный объем i -го компонента в растворе состава x_i мольных долей, — полученное на основе избыточной парциальной энергии Гельмгольца ($\bar{A}_i^e$), позволяет при технологической необходимости рассчитывать значения коэффициента активности (γ_i) компонента в растворе [17, 27].

Между значениями $\bar{A}_i^e$ и $RT \ln \gamma_i$ (часто используемой для оценки ММВ в растворах) наблюдается существенное различие. Это различие вызвано изменением объемов растворов при смешении компонентов, которое учитывается тремя последними членами уравнения (5). Из табл. 2 мы видим, что роль объемных эффектов возрастает с увеличением размеров молекул компонентов раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Энергия Гельмгольца (A^r), для бинарных растворов одинаковых мольных концентраций, образованных n -пропилбензолом и веществами гомологического ряда n -алкилбензолов, дробно-линейно зависит от молярной массы n -алкилбензола (числа групп $-\text{CH}_2-$) в гомологическом ряду. Полученное на основе этой закономерности уравнение (3) позволяет прогнозировать термодинамические свойства растворов с точностью ± 50 Дж/моль.

2. Установленная закономерность подтверждает правомерность гипотезы, лежащей в основе «групповых» моделей растворов, об аддитивности вкладов функциональных групп в термодинамические свойства растворов.

3. Полагаем, что установленная закономерность (уравнение вида (3)) носит общий характер и позволяет с высокой точностью

прогнозировать термодинамические свойства бинарных растворов, используя свойства чистых компонентов и данные фазовых равновесий жидкость – пар двух растворов одинаковой молярной концентрации. Установленная закономерность ускоряет процесс исследования фазовых равновесий жидкость – пар и термодинамических свойств растворов бинарных систем примерно в 340 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудаков Е.С. Молекулярная, квантовая и эволюционная термодинамика. Донецк: Нац. акад. наук Украины. Ин-т физ.-орг. химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, М-во образования Украины, 1998. 139 с.
2. *Suntsov Yu.* Legitimacies Change of Properties of Binary Systems on an Example of Solutions Formed by *n*-alcohols and Complex Ethers of Organic Acids // *Thermodynamics*. U.K., University of Cambridge. 2003. С. 99.
3. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного и нефтехимического синтеза. 2-е изд. М.: Химия, 1975. 532 с.
4. Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В. и др. Химия нефти. Л.: Химия, 1984. 360 с.
5. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. Т. 1, 2. М.-Л.: Наука, 1966.
6. *DDBST* – Dortmund Data Bank Software & Separation Technology GmbH. 2020. www.ddbst.com
7. Морачевский А.Г. и др. Термодинамика равновесия жидкость – пар. Л.: Химия, 1989. 342 с.
8. *Becker H., Berger W. et al.* Organikum. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. Berlin. 1976. 253 с.
9. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965.
10. *National Institute of Standards and Technology (NIST)*. Search for Species Data by Chemical Formula. <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>
11. *TCI American Organic Chemical 88/89 Catalog*. Portland: American Tokyo Kasei, 1988.
12. *Справочник химика* / Под ред. Б.К. Никольского. М.: Химия, 1971. Тт. 2, 4.
13. Перелыгин В.М., Сунцов Ю.К. // Изд. вузов СССР. Пищевая технология. 1974. № 2. С. 133.
14. Герасимов Я.И., Гейдериш Г.А. Термодинамика растворов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980. 184 с.
15. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: Металлургия, 1990. 502 с.
16. Сунцов Ю.К., Сунцова Н.С. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 6. С. 838. DOI:10.31857/S004445372106025X
17. *Suntsov Yu.K.* New Method of Predicting the Thermodynamic Properties of Solutions. 2014. V. 8 (3). P. 306–314. <https://doi.org/10.17265/1934-7375/2014.03.01318>
18. Скрышевский А. Структурный анализ жидкостей. М.: Высш. школа, 1971. 254 с.
19. Сунцов Ю.К., Семенов А.А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. № 6 (3). С. 283.
19. *Suntsov Yu.K., Semenov A.A.* // *Kondens. Sredy Mezhfaz. Granitsy*. 2004. V. 6. P. 283.
20. Сунцов Ю.К. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 625.
20. *Suntsov Yu. K.* // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2008. V. 82. P. 530.
21. *Suntsov Yu.K.* // *Vestn. VGU. Ser. Khim. Biol. Farm.* 2009. V. 42. № 1.
22. Сунцов Ю.К. // Вестн. Казанского технологического университета. Казань: КГТУ, 2010. Т. 2. С. 126.
23. Сунцов Ю.К., Власов М.В. // Вестн. Воронежского гос. университета. Сер.: Химия. Биология. Фармация. 2010. № 2. С. 41.
24. Сунцов Ю.К., Горюнов В.А. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 7. С. 1173.
25. Сунцов Ю.К. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 7. С. 1186.
26. Сунцов Ю.К. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 8. С. 1209.
27. Сунцов Ю.К., Сунцова Н.С. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2021. Т. 23 (1). С. 81. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3307>

УДК 541.12+536.77

ТРЕХАГРЕГАТНЫЕ ОГРАНИЧЕННЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ ТЕРМОДИНАМИКА

© 2024 г. Ю.К. Товбин

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

*E-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 19.07.2023

После доработки 19.07.2023

Принята к публикации 02.08.2023

Рассмотрен класс малых систем, включающий в себя области пространства, занятые атомами/молекулами в трехагрегатных состояниях, общий объем которых не является макроскопическим. Это не позволяет для каждой из областей с разным агрегатным состоянием использовать понятие «фаза», как это принято в термодинамике Гиббса. К ним относят широкий круг систем, начиная от хорошо известных пористых материалов с разными величинами удельной поверхности (включая адсорбенты, катализаторы и мембраны) до ансамблей коллоидных частиц разной структуры и природы, находящихся в неравновесном или квазиравновесном состояниях полной системы. Обсуждается специфика термодинамики трехагрегатных ограниченных по объему систем, выделяемых поверхностями твердых тел, содержащих мобильный расслаивающийся флюид: объем ограниченной системы $V(H)$ трактуется как квазиоднородный по аналогии с минимальным элементарным объемом dV_{macro} макросистемы (где H — характерный размер малой системы, $V(H) < dV_{macro}$). Анализ термодинамики полной системы проводится методом статистической термодинамики на основе так называемой модели решеточного газа. Для описания структуры реальных материалов и систем вводятся двухуровневые модели, отражающие их локальные неоднородности на молекулярном и надмолекулярном уровнях. В работе также введены два уровня описания энергии взаимодействия между компонентами системы: ближкодействующий потенциал взаимодействия на молекулярном уровне между компонентами флюида и между атомами твердого тела и компонентами молекулярной смеси, а также дальнедействующий потенциал между твердыми частицами. Показано, что размерные зависимости термодинамических свойств ограниченных систем имеют эффективный характер, отражающий средневзвешенное влияние вкладов от неоднородных областей вблизи ограничивающих поверхностей твердых тел. Получено, что, помимо традиционного учета перекрытия потенциальных полей от противоположных твердых поверхностей, ограниченность системы приводит к учету неявного взаимодействия ограничивающих стенок между собой через молекулы флюида. Рассмотрены возможные определения понятия «фаза» для малых трехагрегатных систем, согласующиеся с понятием фазового равновесия по Гиббсу, и способы расчета трех видов поверхностных натяжений в данных системах. Дан термодинамический анализ понятия «расклинивающее давление».

Ключевые слова: малые системы, термодинамика, фаза, пористые тела, ансамбли коллоидных частиц, поверхностное натяжение, модель решеточного газа.

DOI: 10.31857/S0044453724030052, EDN: QQGYDC

ВВЕДЕНИЕ

Активные исследования наноразмерных систем последнего времени приводят к необходимости более детального рассмотрения термоди-

намических особенностей малых систем, которые не удовлетворяют классическим представлениям о макроскопических фазах Гиббса [1]. Их рассмотрение началось более века назад с простейших обсуждений о свойствах жидких капель

в пересыщенном паре и пузырьков в жидких макроскопических фазах [2, 3], их аналогов для двумерных систем [4, 5]. За это время существенно изменился уровень пространственного разрешения экспериментальных методик, особенно за последние 15–20 лет [6–20], тогда как уровень теоретических работ в области термодинамики практически не изменился: по инерции, преимущественно используются классические термодинамические подходы. Специальное обсуждение термодинамики малых систем проводилось только в работах [21–23]. Они показали, что необходим учет размерных и временных ограничений применения классической термодинамики для понимания многочисленных измерений наноразмерного уровня.

Напомним, что малыми термодинамическими системами называются те системы, которые обладают большим вкладом поверхности по сравнению с их объемным вкладом во все теплофизические функции, что приводит к изменению фазовых термодинамических свойств по сравнению с их объемными свойствами в макросистемах [21–23]. Размеры малых систем могут меняться в широком диапазоне от нанометров до субмикронных значений. К ним относятся малые ферромагнетики (при уменьшении размера исчезает спонтанная намагниченность) и сегнетоэлектрики (при уменьшении размера исчезает спонтанная поляризация), малые поры, в которых при уменьшении размера исчезает возможность расслаивания адсорбированных молекул с появлением двух фаз, малые капли и твердые кристаллы в пересыщенном паре, пузырьки в жидких фазах и т.д. [24–26]. Также обсуждается широкий спектр малых систем, к которым относятся «микрореакторы»: микрокристаллы, мицеллы, коллоидные частицы, олигомеры, полимерные частицы и т.д., а также модификации систем «микрореакторов» путем увеличения их числа в единице объема: аэрозоли, аэрогели, пористые и непористые рыхлые тела различной структуры и др. Данные системы обладают широким спектром эволюционных состояний, от стабильных во времени жестких пористых материалов до разных стадий релаксационных этапов реорганизации во времени ансамблей коллоидных частиц. В последних реализуются полидисперсные непористые материалы (системы неконсолидированных частиц твердого тела). При этом важную роль в описании таких систем играет специфика

твердых тел: равновесные они или нет, насколько неравновесные, а также их собственные размеры. Эти параметры, в зависимости от постановки вопроса, выводят обсуждаемые системы на многие ситуации коллоидной химии [27–29]. В таких задачах ансамбли твердых частиц распределены в пространстве в основном неравновесно. Их размеры многократно превышают размеры молекул мобильных флюидов, поэтому их подвижность резко уменьшена. Также важным является фактор внутреннего равновесного распределения их атомов, включая вакансии. При высокой концентрации твердых суспензий [28, 30–32] частицы твердого тела начинают напрямую взаимодействовать друг с другом, и ситуация во многом аналогична традиционным постановкам задач, для описания которых используется представление о расклинивающем давлении [33]. На масштабах характерных времен подвижностей компонентов флюида считают, что твердые частицы практически неподвижны и устанавливается квазиравновесное распределение молекул флюидов. Такое описание соотносится с мгновенными распределениями больших твердых частиц в текущий момент времени t на мезомасштабе, который входит в общую эволюционную систему уравнений гидродинамического типа или их упрощений в виде реологических уравнений [28, 30–33].

С точки зрения агрегатного состояния систем ансамбли твердых частиц коллоидной химии и пористые материалы представляют собой пример фазовой инверсии: в пористых материалах связанность системы обеспечивает твердотельная матрица, в которой «находятся» области пор разной структуры, а в твердых суспензиях или аэрозолях — флюид, в котором находятся частицы твердого тела. Общим в этих системах является возможность присутствия трехагрегатных состояний в случае расслаивания флюида, а также характерные малые размеры подобластей с тремя агрегатными состояниями, которые меньше элементарных размеров объемных макрофаз. Оба эти признака являются ключевыми при выделении вводимого понятия для малых систем как понятия о трехагрегатных ограниченных системах. (Естественно, что частным случаем является ситуация, когда расслаивания флюида не происходит и дисперсная система состоит только из двух агрегатных состояний: твердое — пар или жидкость.) Данное определение отделяет

многочисленные коллоидные системы с многофазными жидкостными системами, среди которых важную роль играют эмульсии и присутствие ПАВ, а также несимметричные системы с концепцией о расклинивающем давлении, когда имеется одна макроскопическая граница твердое — флюид и нет информации о положениях других твердых поверхностей на малых расстояниях.

Для описания структуры сложных геометрий трехагрегатных систем используются двухуровневые структурные модели [23, 34, 35]. Первоначально модели такого типа были предложены для материалов со сложной пористой структурой [34, 35]. В работе [23] обсуждается подобная двухуровневая модель неоднородного твердого тела, которая имеет внутреннюю зеренную структуру, в которой находятся приповерхностные области с измененной по плотности структурой. Эти приповерхностные области являются аналогами сочленений между областями пор в исходной двухуровневой модели пористого материала [34, 35]. Продолжая это аналогии, можно представить ансамбли коллоидных частиц как продолжение двухуровневых моделей, в которых приповерхностные области сильно разрыхлены или разрушены и каждое из зерен представляет собой микрористалл или иную коллоидную частицу, окруженную флюидом. Такое описание является традиционным подходом в методе дискретных элементов [36–39], который представляет собой семейство численных методов для расчета движения большого числа частиц, таких как молекулы или песчинки. Подобные ситуации очень распространены в технологиях: в процессах спекания [40], в течениях бидисперсного сыпучего материала [41, 42], если гранульный поток подобен газу или жидкости, и многих других. Поведение отдельных частиц при этом описывают в терминах сплошной среды, используя гидродинамические уравнения. Этот метод допускает одновременный учет сил разной природы, действующих между частицами: от макроскопического характера (типа трения, отскакивания и т.д.) до молекулярных сил Кулона и Ван-дер-Ваальса. В этой связи трактовка метода дискретного элемента как обобщение метода конечных элементов и как аналог метода молекулярной динамики, хотя частицы не являются молекулами, указывает на его промежуточное положение [43]. Также напомним, что сам метод конечных

элементов относится к методам гидродинамического уровня моделирования разных процессов [44, 45], ориентированных на расчеты систем, имеющих сложную геометрическую конфигурацию и нерегулярную физическую структуру. Близкими по технике расчетов являются работы по исследованию сдвигового течения суспензий, а также результаты компьютерного моделирования свойств дисперсных систем в динамических условиях [30–32], в которых показана определяющая роль микроструктуры дисперсных систем в формировании их объемно-реологических свойств, включая формирование макроскопической неоднородности: разрыва сплошности в высококонцентрированных системах суспензий.

Вводимая в данной работе модель ограниченной трехагрегатной системы является основой моделирования указанных динамических задач в каждый текущий момент времени t , а обсуждаемая термодинамика таких систем определяет их квазиравновесное состояние. (Этим обсуждаемая постановка для задач коллоидной химии качественно отличается от задач моделирования пористых материалов с твердотельной матрицей.) Таким образом, в данной работе одновременно с детальным фазовым обсуждением традиционных пористых систем даются основы микроскопического описания ансамблей коллоидных частиц в модели решеточного газа (МРГ) [46–48].

Целью данной работы является термодинамический анализ простейших ограниченных трехагрегатных систем и обсуждение той роли, которую играет фактор ограниченности малой системы при расчете их термодинамических функций. В общем анализе ограниченных трехагрегатных систем следует учитывать взаимодействия между всеми компонентами флюида и их взаимодействия с поверхностями ограничивающих твердых тел, а также взаимодействия между твердыми частицами. На уровне потенциальных функций также возникает двухуровневая система взаимодействия. Вопросы межмолекулярных взаимодействий компонентов флюида давно известны в теориях растворов [49, 50] и адсорбции [23, 51–53] и активно используются в разных практических приложениях. Также давно обсуждаются вопросы дальнедействующих потенциальных взаимодействия между твердыми частицами [27, 29, 33, 54–57]. Это позволяет нам ограничиться

детализацией типов функций на разных шкалах и применять упрощенные обозначения для этих потенциалов. Для потенциалов близкодействия используются парные потенциалы типа потенциала Ми или Леннарда-Джонса (ЛД) [58], а для дальнедействующих потенциалов — усредненные ЛД-вклады по макроскопическим объемам твердых частиц [23, 33, 54–57]. Наиболее распространенным выражением для такого потенциала между твердыми частицами, формирующими плоскую щель, является $U(H) = -A / (12\pi H^2)$, где коэффициент A есть константа Гамакера, определяемая как $A = (3/4)\pi h\nu_0 \alpha_m^2 n^2$, где n — число молекул в единице объема, α_m — поляризуемость молекул, $h\nu_0$ — энергия ионизации молекул. Этот потенциал удовлетворительно отвечает экспериментальным данным на расстояниях между твердыми частицами порядка до 15 нм [33, 54–57]. На больших расстояниях этот потенциал модифицируется, т.к. следует учитывать запаздывание сил электромагнитного взаимодействия двух атомов, что приводит к замене показателя степени для H от 2 на 3 [54, 55].

Из перечисленного множества малых систем здесь выделяются те ограниченные системы, для которых общим признаком является наличие трехагрегатных систем с неравновесными твердыми телами, которые своими поверхностями ограничивают выделенный объем пространства $V(H, R)$, объем которого меньше элементарного объема dV_{macro} , присутствующего во всех уравнениях макроскопической термодинамики Гиббса [1]. Чтобы ограничиться только термодинамическими вопросами описания данных систем и не рассматривать очень широкие возможности варьирования природы поверхностных потенциалов, будем обсуждать простейшие модельные системы типа пор, каналов (произвольной геометрии) и прослойки, которые нашли свое широкое применение в задачах адсорбции и коллоидной химии с помощью простейшего ЛД-потенциала. Это ограничение упрощает обсуждение широкого круга систем, не смешивая разные по своей природе проблемы термодинамики и природы поверхностных потенциалов. Проблемы потенциалов рассматриваются на протяжении почти всего прошедшего столетия, тогда как термодинамические вопросы ограниченных систем до настоящего времени не обсуждались.

В работах [21–23] было показано, что специфика ограниченных систем заключается в том, что для малых систем неприменима макроскопическая термодинамика Гиббса [1] из-за большого влияния их поверхностей. Качественно новым результатом в термодинамике малых систем является тот факт, что была обнаружена неточность Гиббса, связанная с его разделением классической термодинамики на равновесную и неравновесную [1]. Это привело к тому, что, по сути дела, Гиббс отказался от учета реальных экспериментально измеренных величин времен релаксаций процессов переноса импульса (t_p) и массы (t_μ) [23, 59]. В подходе Гиббса было заложено, что $t_p \gg t_\mu$, тогда как эксперимент указывает на реализацию обратного соотношения $t_p \ll t_\mu$ [23, 59]. Причем это сильное неравенство достигает до 3–5 порядков для газа и до 10–15 порядков для твердого тела. Следует отметить, что некорректность условия $t_p \gg t_\mu$ была отмечена самим Гиббсом в задаче по анализу состояния однофазного флюида в поле гравитации. Гиббс получил, что $P = P(\mu, T)$ [1] вместо традиционной ошибочной записи $\mu = \mu(P, T)$. Однако в задаче о расслаивании фаз в поле гравитации Гиббс оставил условие $t_p \gg t_\mu$ [1]. Выбор условия $t_p \gg t_\mu$ нарушает основное правило термодинамики: термодинамические связи не могут не соответствовать экспериментальным данным или исказить их.

Для рассматриваемых малых систем речь идет о влиянии на термодинамические свойства изучаемых систем как поверхностей твердых тел, так и поверхностей расслаивающихся (пар — жидкость). Присутствие твердого тела влияет на распределения молекул около его приповерхностных областей, что делает систему неоднородной по пространству, и этим вкладом пристеночных областей в термодинамические функции пренебречь нельзя. Такие факты влияния пристеночных областей подтверждаются всеми методами статистической физики [35, 43, 57]. Молекулярный подход указывает на необходимость использования микроскопического распределения молекул по пространству (например, в щелях это по нормали к стенкам), тогда как термодинамическое описание ограниченных систем традиционно оперирует только одной (средней) величиной термодинамического параметра. Соответственно малые системы, по традиции, продолжают описывать, как

и макроскопические фазы, через аналогичные термодинамические функции и характеризовать теми же величинами термодинамических параметров. Особенно наглядно это проявляется для $T_{\text{ср}}$ разных фазовых переходов и для температурных и концентрационных зависимостей теплоемкости. Так, хорошо известны зависимости критических температур фазовых переходов $T_{\text{ср}}$ в малых системах, наблюдаемых в магнетиках, сегнетоэлектриках, адсорбированных пленках и пористых материалах [23, 24].

Тем не менее условия расслаивания флюидов берутся из классической термодинамики, и они формулируются для всей системы как для однородного объекта, что не соответствует реальным состояниям вещества. Традиционно все понятия о фазах основаны на рассмотрении малых систем в рамках представлений о макросистемах (по Гиббсу). Это несоответствие влияет на значения всех характеристик, которые становятся зависимыми от размера системы.

Ниже, для конкретности, будем оперировать понятиями «объем поры внутри пористых твердофазных материалов» и «объем прослойки между неконсолидированными твердыми телами, допускающими смещения друг относительно друга по разным направлениям» (типичная ситуация в коллоидной химии). Для простоты будем характерный ограниченный размер обозначать в виде ширины поры H (хотя геометрия поры или прослойки может быть произвольной). Использование для ограниченных систем термодинамических параметров, аналогичных макрофазам, автоматически приводит к необходимости взвешивания значений любого локального термодинамического параметра (плотности, давлений и т.д.) по сечению поры или прослойки, тем более когда это относится к характеристикам, которые предполагаются одними и теми же по сечению прослойки шириной H . Поэтому введение ограничений в термодинамическую систему по объему приводит к тому, что все ее термодинамические характеристики становятся функциями ее размера H . Хотя это формально упрощает ее термодинамическое описание (сохраняя описание, как в макросистемах), смысл такого описания становится условным — он относится к средним величинам неоднородной системы.

Центральным термодинамическим понятием ограниченных систем является понятие об

их фазовом состоянии. Определение фазового равновесия по Гиббсу в макросистемах включает в себя три частных случая равновесия (механического, теплового и химического). Каждое из равновесий имеет свое время установления, или время релаксации. При изотермических условиях ($T = \text{const}$) центральным вопросом является соотношение времен релаксаций на установление равенства в сосуществующих фазах внутренних давлений и химпотенциалов. Макроскопическое понятие фазы относится к однородным областям, в которых все молекулы обладают одинаковыми свойствами. Выделение класса ограниченных систем означает, что макроскопическое понятие «фаза» должно измениться вследствие влияния потенциала стенки и следует сформулировать это понятие «фаза» для нового объекта — ограниченной системы. Без введения понятия «фаза» нельзя определить правила построения поверхностного натяжения (ПН) между фазами. Так как стенки твердых тел напрямую влияют своим потенциалом на распределения молекул, то и величины ПН должны зависеть от размеров ограниченной системы.

Для анализа термодинамики ограниченных систем не могут быть применены методы классической термодинамики, поэтому необходимо использовать методы статистической термодинамики — лучшей с этой целью является так называемая МРГ [23, 35, 46–48]. Она позволяет с единых позиций рассматривать три разных агрегатных состояния вещества, в том числе из границы раздела фаз [60]. Эта же модель имеет свое обобщение на сложные геометрии неоднородных структур [23, 34, 35].

МРГ И УРАВНЕНИЯ НА РАВНОВЕСНЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Основные положения МРГ [46–48]. Объем любой системы V разбивается на отдельные элементарные ячейки (или узлы) объемом $v_0 = g_s \lambda^3$ (g_s — фактор формы), λ — среднее расстояние между молекулами в плотной фазе: $v_0 = V/M$, здесь v_0 — средний объем узла, M — число узлов системы. В МРГ смесь состоит из s_c компонентов и свободных узлов (вакансий), т.е. число разных состояний занятости узлов решеточной структуры равно $s = s_c + 1$. Для всей системы величина $\theta_i = N_i/M$ определяет концентрацию компонента i (N_i — число частиц сорта i). Ее

связь с общепринятой концентрацией n_i (число частиц сорта i в единице объема) запишется как $\theta_i = n_i v_0$.

Границы любых (сосуществующих в равновесии или контактирующих неравновесных) α и β фаз являются неоднородными подсистемами с переменным профилем концентраций компонентов смеси. Для простоты пояснений ограничимся плоской или сферической границей. Ячейки с переменной плотностью вещества на таких границах объединим в монослои шириной l [23,35]. Узлам, расположенным в одном монослое q , присваивается тип q . Слой $q = 1$ отвечает фазе α , слой $q = k$ — фазе β . Все размеры (ширина переходной области k , переходной области между паром и жидкостью и радиус капли R) измеряются в единицах λ . Концентрационные слоевые распределения компонентов задаются локальными концентрациями θ_q^i , характеризующими вероятность заполнения узла слоя q частицей i , $1 \leq i \leq s$, $2 \leq q \leq k-1$, $\sum_{i=1}^s \theta_q^i = 1$, $\theta_q^i = N_q^i / N_q$, N_q^i — число частиц сорта i на узлах типа q , и парными функциями θ_{qp}^{ij} , характеризующими вероятность нахождения пар компонентов i и j в соседних узлах слоев q и p . Все локальные функции плотности θ_q^i и среднего числа пар θ_{qp}^{ij} между соседними узлами в монослоях q и p определяются как средние по ансамблю одинаковых неоднородных решеток. Нормировочные соотношения для парных функций компонентов имеют вид: $\sum_{i=1}^s \theta_{qp}^{ij} = \theta_p^j$ и $\sum_{j=1}^s \theta_{qp}^{ij} = \theta_q^i$. Ограничимся для простоты обозначений учетом взаимодействия в молекулярной системе соседей, относящихся к расстояниям до узлов со вторым индексом p .

Энергии взаимодействия компонентов системы описываем потенциальными функциями типа Ми: $\varepsilon_{qp}^{ij} = 4\varepsilon_{qp}^{i0} \{ (\sigma_{ij} / \lambda_{qp}^{ij})^n - (\sigma_{ij} / \lambda_{qp}^{ij})^m \}$, где n и m — параметры потенциала Ми (значения $n = 12$ и $m = 6$ отвечают потенциалу ЛД), σ_{ij} и ε_{ij}^0 — параметры парного потенциала, характеризующие расстояние между твердыми несжимаемыми сферами молекул сорта i и j и глубину потенциальной ямы соответственно. Здесь λ_{qp}^{ij} означает расстояние между парами частиц ij , находящихся в слоях q и p . Взаимодействия частиц с вакансиями равны нулю: $\varepsilon_{qp}^{iV} = \varepsilon_{qp}^{Vj} = \varepsilon_{qp}^{VV} = 0$.

Дальнодействующие взаимодействия между твердыми частицами будем описывать упрощенным способом по аналогии с моделями

коллоидных систем, т.е. учитывать только притягивающие ветви потенциалов типа $U(H_s) = -A / (12\pi H_s^n)$, где $n(H_s < 35\lambda) = 2$ или $n(H_s > 35\lambda) = 3$ в зависимости от расстояний H_s между твердыми частицами [54–57]. Величина дальнодействующего потенциала $U(H_s)$ явным образом фигурирует в формулах при поиске равновесного распределения коллоидов внутри флюида. Будем считать аддитивными вклады молекулярной подсистемы и ансамбля твердых частиц. Их зацепление автоматически происходит при совместном распределении в пространстве системы: молекулярная подсистема является мобильной, и она успевает подстраиваться под текущее распределение твердых частиц. Это формирует распределение расстояний H_s , на которых расположены твердые частицы, или величины H_s определяют характерные ширины мобильных областей флюида внутри локальных ограниченных трехагрегатных элементов (т.е. расстояния H_s неявным образом присутствуют в формулах для равновесного распределения молекул). Отметим, что в МРГ принято другое направление отсчета энергии, т.е. притяжению отвечает $U(H_s) > 0$.

Выражения для гамильтониана молекулярной подсистемы и ее свободной энергии в двухуровневых структурных моделях многократно публиковались [23, 34, 35]. Будем рассматривать в рамках идей МРГ квазиравновесное распределение частиц твердых тел [46–48]. Тогда ее естественно аппроксимировать простейшей бинарной моделью системы для мезоячеек, размер которых совпадает со средним размером твердых частиц и заполнение которых соотносится с присутствием твердой частицы или с ее отсутствием (вакансией), что идентично обычной МРГ. В этом случае двухуровневая модель структуры системы может полностью отражать возможные варианты взаимного распределения двух «взаимопроникающих» подсистем: флюида и твердых частиц. (В общем случае размеры мезоячеек могут быть переменными, это усложняет формализованную запись, но не изменяет сути построений). Сформулированный подход позволяет рассматривать две взаимосвязанные подсистемы флюида и твердых частиц с общих позиций МРГ, имеющей общий гамильтониан на двух шкалах (молекулярной и надмолекулярной). Инверсия фаз в МРГ позволяет использовать обе терминологии для пор и для прослоек в коллоидах.

Модельная геометрия ограниченных систем. Сначала напомним идеальную геометрию ограниченных систем, а далее — их двухуровневые модели. Ограниченные системы могут различаться по геометрии объема, внутри которого находится флюид. Стенки ограниченной системы могут выполнять роль математического ограничения, если отсутствует потенциал их взаимодействия с молекулами ($Q = 0$) либо они имеют притягивающую ветвь потенциала ($Q > 0$), влияющую на распределение молекул вблизи стенок. Стенки поры считаются жесткими и неизменными во времени (хотя в ряде задач от этого условия легко отказаться и обсуждать их деформацию в ходе взаимодействия с молекулами флюида [61]). Протяженность поверхностного потенциала во многом определяет характер изменения свойств ограниченной системы от размера.

Макроскопическая система имеет размерность пространства $d = 3$. Введение ограничений по разным направлениям приводит к уменьшению размерности пространства. Обозначим через d_a число осей, имеющих ограниченную протяженность по своей длине (т.е. длина оси не бесконечна, как в макросистеме). Наличие коротких осей ($d_a > 0$) означает сохранение размерности пространства системы d , пока в ней не будет достигнут такой ее минимальный размер, в котором невозможно фазовое превращение. Значение $d_a = 0$ соответствует макросистеме, $d_a = 1$ — плоским щелевидным порам или прослойке (ограничение по одной оси, $d = 3$), а предельным случаем $d_a = 1$ является двумерная система с монослойной толщиной $d = 2$. Случай $d_a = 2$ соответствует цилиндрическим или квадратным порам (ограничение по двум осям) и т.д. Случай $d_a = 3$ отвечает разным геометриям, у которых все три оси ограничены. Минимальные оценки объемов пор разной размерности ($d_a = 2$ и 3) рассмотрены в работе [62].

Естественным усложнением идеальной геометрии описанных пор является учет шероховатости их стенок на молекулярном уровне. Обычно это охватывает несколько приповерхностных монослоев атомов твердого тела вглубь или над средним уровнем границы твердого тела.

В реальных адсорбентах подавляющее число пор являются ограниченными по размеру.

Чтобы учесть этот сложный характер геометрии пористого материала, была предложена двухуровневая модель как совокупность ограниченных участков пор [34].

Двухуровневая модель пор. Двухуровневая структурная модель для пористых систем включает в себя молекулярный и надмолекулярный уровни [34]. Надмолекулярный уровень отражает тип пор и их распределение по размерам, включая учет неоднородности стенок пор в сочленениях пор разного типа, а также их связанность через парные структурные ФР. Пусть масштаб L_2 относится к надмолекулярному уровню ($\lambda = L_1 \ll L_2 \ll L_3$, где λ — размер адсорбата, L_3 — размер образца). 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 (тогда геометрия пор задается через характеристики глобул). Размеры моделей щелей или цилиндров не могут быть бесконечными, и требуется явное задание конечной протяженности по разным осям. В общем случае $H \leq L_2$. При $H = L$ пора занимает весь рассматриваемый участок. При $H = 0$ пора отсутствует, что позволяет отразить наличие тупиковых пор, соседствующих с данным участком q .

Зададим надмолекулярную структуру ФР: F_q характеризует долю участков типа q , F_{qp} — вероятность нахождения рядом с участком типа q участка типа p , $\sum_p F_{qp} = F_q$, $1 \leq q, p \leq t$, где t — число типов рассматриваемых участков пористого тела. Также введем 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 $\sum_p H_{qp} = 1$. Аналогично для молекулярного уровня можно составить балансовые связи для внутренних типов узлов f и g , где $F_{q,f}^{t(q)}$ — доля узлов типа f для поры типа q , $\sum_f F_{q,f}^{t(q)} = F_q$, где $t(q)$ — число типов узлов внутри участка q ; $F_{q,f;p,g}$ — парная ФР для узлов q, f и p, g . Их отношение определяет условные вероятности $H_{q,f;p,g} = F_{q,f;p,g} / F_{q,f}^{t(q)}$ нахождения узла p, g рядом с узлом q, f , $\sum_{g=1}^{t(p)} H_{q,f;p,g} = H_{qp}$.

Будем для конкретности рассматривать ограниченные поры с выделенными длинными осями: прямоугольные параллелепипеды

(сокращено «щель») и цилиндры. Обозначим общую длину поры через L_q , где q – символ типа поры. Пусть центральная ось поры обозначается символом ξ . Координаты узлов вдоль оси ξ меняются от 1 до L_q , $1 \leq \xi \leq L_q$, и символ ξ отражает сечение поры. Символ узла f является векторным (кроме символа ξ): узел имеет две координаты – для «щели» ($f = h$ и ψ , где h – номер монослоя в одном из направлений сечения поры, $1 \leq h \leq H_q$, перпендикулярном длинной центральной оси ξ , ψ – номер монослоя в другом направлении сечения поры, $1 \leq \psi \leq \psi_q$) и для цилиндра ($f = R$ и u , где R – радиус цилиндрического монослоя, u – номер оси, параллельной главной оси поры, находящейся в этом монослое, $0 \leq R \leq R_q$). Для глобулярных структур символ f отражает специфику этих геометрий [15].

Энергия системы. Формально можно записать полную энергию молекулярной подсистемы в присутствии дальнедействующего взаимодействия твердых частиц в большом каноническом ансамбле в виде суммы двух вкладов $H = H_m + H_{sol}$: H_m – гамильтониан от молекулярной подсистемы и H_{sol} – гамильтониан от ансамбля твердых частиц:

$$H_m = \sum_{q,f} \sum_i \mathbf{v}_{q,f}^i \gamma_{q,f}^i - \sum_r \sum_{q,f;p,g} \sum_{i,j} \mathbf{e}_{q,f;p,g}^{ij} \gamma_{q,f}^i \gamma_{p,g}^j. \quad (1)$$

Фиксация молекулы в центре клетки соответствует состоянию ее занятости. Математически это событие описывается γ_f^i , где f – номер ячейки, $1 \leq f \leq M$, индекс i обозначает состояние занятости ячейки с номером f , $1 \leq i \leq s$, s – количество состояний ячейки «занятость», включая вакансию (M – количество ячеек). Для двух компонент решеточных систем ($s = 2$) любой узел решетчатой структуры соответствует однокомпонентной системе, для которой $i = A$ или V – вакансии. Если на узле f находится адсорбированная частица A , то $\gamma_f^A = 1$, а $\gamma_f^V = 0$; если ячейка свободна, то имеется вакансия, поэтому $\gamma_f^A = 0$, $\gamma_f^V = 1$. Случайные величины γ_f^i подчиняются следующим соотношениям: $\sum_{i=1}^s \gamma_f^i = 1$ и $\gamma_f^i \gamma_f^j = \Delta_{ij} \gamma_f^i$, где Δ_{ij} – символ Кронекера, означающий, что любой узел неизбежно занят некоторой, но только одной частицей. Расстояния между узлами (q, f) и (p, g) относятся к тем шкалам, которые рассматриваются в решаемой задаче:

$$H_{sol} = \sum_q \sum_i \hat{\mathbf{v}}_q^i \gamma_q^i - \sum_r \sum_{q;p} \sum_{i,j} \hat{\mathbf{e}}_{q;p}^{ij} \gamma_q^i \gamma_p^j. \quad (2)$$

Здесь все параметры ($\hat{\mathbf{v}}_q^i$ и $\hat{\mathbf{e}}_{q;p}^{ij}$) имеют эффективный смысл внутренних состояний твердых частиц и их взаимодействия между собой по отношению к молекулярным параметрам, а переменные состояния занятости «узлов» относятся к объемам мезоячеек, имеющих размеры, соразмерные коллоидным частицам.

Такого рода описания используются в разных упрощенных подходах мезоскопического уровня, указанных выше. Они отражают важные концентрационные факторы брутто плотности коллоидных систем. Естественным обобщением обсужденных выше моделей является переход на двухуровневое описание, которое будет включать в себя как мезоскопический уровень, так и микроскопический уровень флюида. Это должно приводить к учету сил между коллоидами и усложнению их прямого взаимодействия из-за неточности частиц.

Выписанный гамильтониан (1) использовался ранее на микроуровне для молекулярных систем в пористых материалах [23]. На мезошкале двойные индексы (q, f) переходят в один индекс (например, q), и гамильтониан (2) отражает дискретное распределение твердых частиц с учетом взаимодействия между ближайшими соседями.

Для разных вариантов МРГ можно выписать единые выражения на локальные изотермы компонентов флюида [23], которые, имея один и тот же физический смысл молекулярных параметров, отличаются ролью твердых частиц: образующие единый связанный каркас в пористых материалах или отдельные частицы в ансамбле коллоидов.

Локальные изотермы. Описание молекулярных распределений по неоднородным узлам общей системы в МРГ отражает собственный объем молекул, исключая двойное заполнение узла разными молекулами, и взаимодействия между ними в КХП. Энергия взаимодействия между твердыми частицами не входит явным образом в выражения на локальные распределения молекул, т.к. определяет размер ограниченной области конкретного элемента. Общая структура локальных изотерм одинакова для любого элемента ограниченной трехагрегатной системы. Будем считать, что рассматривается один из ее

элементов с индексом q . При описании локальных молекулярных распределений компонентов флюида в данном элементе расстояние H_s между соседними твердыми частицами считается фиксированным, поэтому оно определяет число узлов, входящих в элемент q , и число типов узлов $t(q)$ (между индексами q и H_s имеется однозначная связь).

Для каждого узла типа f , $1 \leq f \leq t(q)$, участка q имеется своя вероятность заполнения $q_{q,f}$. Узел q, f характеризуется локальной константой Генри $a_{q,f} = a_{q,f}^0 \exp(\beta Q_{q,f})$, $\beta = (k_B T)^{-1}$, $Q_{q,f}$ — энергия связи молекулы со стенками поры, она выражается через параметр взаимодействия адсорбат — адсорбент, k_B — константа Больцмана. Расчет локальных заполнений узлов разных групп $q_{q,f}$ с учетом энергетической неоднородности узлов решетки и взаимодействия между ближайшими соседями проводится по формулам [34, 63]:

$$a_{q,f} P_A = \theta_{q,f} \Lambda_{q,f} / (1 - \theta_{q,f}),$$

$$\Lambda_{q,f} = \prod_{p,g} \left(1 + x_{q,f;p,g}^{AA} t_{q,f;p,g}^{AA} \right)^{d_{q,f;p,g}}, \quad (3)$$

$$x_{q,f;p,g} = \exp(-\beta \varepsilon_{q,f;p,g}^{AA}) - 1,$$

$$t_{q,f;p,g}^{AA} = 2\theta_{p,g} / [\delta_{q,f;p,g} + b_{q,f;p,g}], \quad (4)$$

$$\delta_{q,f;p,g} = 1 + x_{q,f;p,g} (1 - \theta_{q,f} - \theta_{p,g}),$$

$$b_{q,f;p,g} = (\delta_{q,f;p,g}^2 + 4x_{q,f;p,g} \theta_{q,f} \theta_{p,g})^{1/2},$$

где P_A — давление адсорбтива, функция $\Lambda_{q,f}$ учитывает неидеальность адсорбционной системы в КХП. Индекс p, g пробегает всех соседей $z_{q,f}$ узла q, f внутри поры, $d_{q,f;p,g} = z_{q,f} H_{q,f;p,g}$ при реализации слоевых распределений узлов разного типа. Функции $t_{q,f;p,g}^{AA}$ — условная вероятность нахождения частицы А в узле и p, g рядом с частицей А в узле q, f , рассчитанная в КХП. Дополнительно учитываются следующие нормировочные соотношения: $\theta_{q,f}^{AA} + \theta_{q,f}^{AV} = \theta_{q,f}$, $\theta_{q,f}^A + \theta_{q,f}^{VA} + \theta_{q,f}^{VV} = \theta_{q,f}^V = 1 - \theta_{q,f}$ (индекс V означает вакансию «свободный узел»); а также $\theta_{q,f}^A + \theta_{q,f}^V = 1$. Равновесное распределение частиц по узлам разного типа $\theta_{q,f}$ находилось из системы уравнений (3), (4), задавая θ итерационным методом Ньютона (точность решения этой системы — не менее 0.1%).

Расчет полной изотермы адсорбции путем взвешивания локальных изотерм с помощью двухуровневых структурных ФР узлов разного типа. Этот этап необходим для сравнения с экспериментально наблюдаемой изотермой адсорбции. Изотерма адсорбции $q(P_A)$ запишется как:

$$\theta(P_A) = \sum_{q,f=1}^t F_{q,f} \theta_{q,f}(P_A). \quad (5)$$

Аналогичным образом можно записать средние выражения для среднего внутреннего давления в ограниченной трехагрегатной системе $P(H_s)$, если ориентироваться на расчет так называемого расклинивающего давления $\Pi = P(H_s) - P_0$, где P_0 — давление в термостате:

$$P(H_s) = \sum_{q,f=1}^{H_s} F_{q,f} \pi_{q,f}, \quad (6)$$

$$\pi_{q,f} = -\beta^{-1} [\ln \theta_{q,f}^V - \frac{1}{2} \sum_{g \in G(f)} \ln \left(\frac{\theta_{q,f;p,g}^{VV}}{\theta_{q,f}^V \theta_{p,g}^V} \right)] / v_0,$$

где $\pi_{q,f}$ — локальное давление расширения в ячейке (q, f) . В сумме по соседним ячейкам $g \in G(f)$ учитываются соседи, с которыми взаимодействует частица в узле (q, f) , для бинарной системы, $\theta_{q,f;p,g}^{VV}$ — вероятность нахождения двух вакансий рядом в ячейках (q, f) и (p, g) ; для объемной фазы для $P_0 = p_0$, где выражение p_0 записывается как

$$v_0 \pi_0 = -\beta^{-1} \ln \theta^V - \frac{z \beta^{-1}}{2} \ln \frac{\theta^{VV}}{(\theta^V)^2}, \quad \theta^V = 1 - \theta_0.$$

При расчете $P(H_s)$ в щелях функция $F_{q,f}$ в (4а) относится к сечению между двумя параллельными плоскостями твердого тела $1 \leq f \leq H_s$ при $q = \text{const}$.

Локальные распределения для твердых частиц с гамильтонианом (2) имеют выражения, подобные уравнениям (3) и (4), но более простые по своей структуре. Центральным вопросом при совместном использовании уравнений на локальные распределения молекул и твердых частиц является вопрос о природе энергетических параметров $\hat{\varepsilon}_{q;p}^{ij}$. Выражения для $U(H_s) = -A / (12\pi H_s^n)$ в известной степени относятся к вакуумным ($n = 2$) и гомогенным ($n = 3$) средам. Обсуждая специфику ограниченных трехагрегатных систем, следует учитывать

изменения фазового состояния флюида, которое может менять эти показатели степени и приводить к более сложному поведению эффективных потенциалов дальнего действия. В общем случае они будут выражаться как $\hat{\epsilon}_{q;p}^{ij} = U_{qp}(H_s) + \delta U_{qp}(H_s)$, где введены нижние индексы qp для вклада конкретной пары частиц $\delta_{qp}(H_s)$ в ансамбле твердых тел, и $\delta U_{qp}(H_s)$ — локальная поправка за счет влияния молекулярной подсистемы: она происходит за счет зацепления двух взаимопроникающих подсистем (флюида и твердых частиц) через расстояния между твердыми частицами H_s , определяющими ширину прослойки молекулярного флюида между частицами qp .

Строго говоря, этот вопрос должен решаться для каждой конкретной системы. С формальной точки зрения, сам процесс решения общей задачи от этого не слишком зависит. Но физический смысл должен быть сохранен при переходе к малым расстояниям H_s , и для ансамблей коллоидов должно осциллиционное поведение внутренних давлений $P(H_s)$ [33, 56, 57], которое обычно опускается в МРГ [23, 35].

Таким образом, сформулированная постановка задач в рамках идей МРГ позволяет оперировать тремя типами систем, имеющими формально общую термодинамическую основу, с помощью двухуровневых структурных моделей: 1-й тип — поры в твердофазном материале с жесткой твердой матрицей [34]; 2-й тип — зеренная структура твердого тела с граничными областями [23]; 3-й тип — традиционные модели в коллоидной химии с ансамблями неконсолидированных твердых частиц.

Фазовые состояния элементов трехагрегатных ограниченных систем

Молекулярные распределения в пространстве элемента ограниченных систем (q, f) находятся из условия равенства химпотенциала (3) в каждой точке этого элемента. Как пояснено выше, наличие ограничивающих поверхностей твердого тела и их поверхностных потенциалов приводит к пространственно неоднородным распределениям молекул вблизи границ данного элемента. Эти неоднородности распространяются на радиус прямого действия потенциала молекула — стенка, а также отражают не прямое воздействие противоположной стенки за счет взаимодействия молекул флюида

между собой (это изменяет T_{cr} и другие средние термодинамические параметры) в зависимости от размера системы. Традиционная трактовка таких данных используется для сопоставления с аналогичной информацией для объемных макрофаз, и она является условно корректной, т.к. относится к пространственному неоднородному распределению молекул, а не к однородным областям макрофаз. По сути, специфика ограниченных систем свелась к формулировке их термодинамической модели по аналогии с макрофазами. Такая трактовка годится для равновесия, но не для кинетики или динамики потоков, хотя в модель также введены прямые взаимодействия между твердыми коллоидными частицами.

На характер распределения молекул влияет структура доступного для молекул пространства: имеет ли система один характерный размер или несколько размеров (например, каналы разного диаметра), их протяженность и наличие связи с объемной фазой для установления химического равновесия.

Главные термодинамические вопросы для ограниченных систем — это вопросы о средних размерных характеристиках фаз, способах определения понятия «фаза», роли времен релаксаций для корректного расчета ПН и состояниях твердых тел. При обсуждении размеров ограниченных систем и областей с разными фазами следует учитывать, что малая система может быть центральной частью большого элемента, находящейся внутри этой центральной области. Сам размер фазы может меняться в широких пределах от минимального размера фаз R_0 порядка $<15-20\lambda$ (с учетом размерных флуктуаций) до области применимости термодинамического описания минимального объема системы R_i ($<40-80\lambda$) и далее до размера элемента макрообъема $dV_{macro} = R_b \leq 10^3\lambda$ [23].

Первый характерный размер, равный $R_0 \approx 10\lambda$, отвечает началу процесса формирования плотной фазы и появлению поверхностного натяжения капли $\sigma(R_0) > 0$. При $R < R_0$ в системе имеются молекулярные ассоциаты. Второй характерный размер, равный $R_i \sim (40-80)\lambda$, отделяет область применимости термодинамического описания поверхностного натяжения капли от области молекулярного описания. При $R < R_i$ использование термодинамического описания некорректно — необходим учет размерных

флуктуаций. При $R > R_c$ можно полностью пренебречь дискретностью вещества и вкладом самопроизвольных флуктуаций. Третий характерный размер, равный R_b для разных температур, отделяет область размеров больших капель, у которых значения поверхностного натяжения близки к объемному значению. При $R > R_b$ можно пренебречь размерной зависимостью поверхностного натяжения, как в макрофазах.

Каждая фаза имеет свою внешнюю границу, но при любом размере внутренней малой фазы (пусть для конкретности плотной капли) остается вопрос о том, как будет распределен флюид меньшей плотности, который может граничить с другими стенками элемента. Он будет сам по себе неоднородным из-за влияния стенок. Но на больших расстояниях влияние стенки в однородном флюиде убывает, и, как прежде, между плотным и разреженным флюидом будет самостоятельная граница раздела фаз со своей величиной ПН.

Одним из распространенных понятий в теории поверхностных явлений является понятие о расклинивающем давлении, которое формируется при сближении двух твердых тел с плоскими границами за счет перекрывания поверхностных потенциалов этих стенок [33]. Это понятие относится к ограниченной по одной из координат трехмерной системе, которая отличается по своим свойствам от свойств макроскопических фаз Гиббса. Одновременно в [33] была введена трактовка свойств ограниченной системы по аналогии с макрофазами: использование единственного значения давления внутри прослойки вдоль ограниченной координаты системы, хотя само давление в полях двух ограничивающих поверхностей твердых тел на микроуровне переменное, т.к. переходные области от каждой из поверхностей перекрываются. Обсуждение термодинамического аспекта для расклинивающего давления дается впервые (в Приложении). Причиной этого является тот факт, что вопросу термодинамики малых систем практически не уделялось внимания [21–23]. Эти работы показали, что классическая термодинамика не может быть использована для описания малых систем и поверхностного натяжения между фазами и что малые системы могут описываться только методами статистической физики. Если сохранять описание таких систем как в макросистемах, это формально упрощает ее термодинамическое описание,

однако смысл такого описания становится условным — он относится к средним величинам неоднородной системы. В данной работе это приводит к тому, что на основе микроскопических значений Π_q , $\Pi_q = P_q - P_0$, получаемых в рассматриваемой молекулярной модели, для каждого монослоя q формируется средняя величина Π (см. формулы (6)).

Понятие «фаза» в ограниченных системах. В макроскопическом объеме «фазовое равновесие» состоит из трех частных равновесий — по переносу импульса (механическое), энергии (тепловое) и массы (химическое) [1]. По временам релаксаций химическое равновесие является наиболее медленным из времен установления теплового и механического равновесия [23].

Традиционно, говоря о равновесии, обычно подразумевают установление фазового равновесия, которое на самом деле не обязательно является, строго говоря, «фазовым», т.е. связанным с появлением изолированной фазы, особенно если речь идет о подсистеме общей системы. Появление границы раздела фаз связано с формированием новой фазы, причем сама граница не является автономной фазой, хотя для нее уравнения в избытках термодинамических функций аналогичны таким же уравнениям для самих функций в объемной фазе [1]. Адсорбция в порах также не представляет собой процесс формирования фазы (монослойной или полислойной пленки), пока она не будет обладать дополнительными свойствами связанности, обеспечивающими появление фазы (по определению [1, 64]). (Хотя монослойную адсорбцию на поверхности твердого тела можно считать фазой в пространстве размерности два.) Это связано с указанным выше определением Гиббса на фазовое равновесие: при расчете адсорбции нет условия на механическое равновесие адсорбированных молекул.

В ограниченных системах понятие «фазовое равновесие» также относится к состояниям сосуществующих фаз в расслаивающейся системе. Поэтому в ограниченных системах при изотермических условиях для замыкания уравнений на фазовые равновесия помимо установления химического равновесия требуется вводить условия на механическое равновесие. Это требование важно для получения полного термодинамического описания системы, т.е. для получения сведений о величине ПН на границах

раздела фаз трехагрегатной системы. По логике Гиббса, без механического равновесия нельзя вводить поверхностное натяжение. С другой стороны, соотношения времен релаксаций процессов переноса импульса и массы указывают, что определяющим в ходе формирования новой фазы является процесс фазового распределения/расслоения молекул в сложной геометрии границ твердых тел, а не условия механического равновесия на этих границах раздела фаз. Поэтому условия на механическое равновесие должны отражать соотношения экспериментально измеренных времен релаксаций процессов переноса импульса и массы — их расчет проводится на основе молекулярных распределений, строго соответствующих найденному химическому равновесию.

При анализе условия состояний молекул внутри ограниченных систем будем различать следующие ситуации: 1) канал одиночный (размер H) или в системе большее число каналов разного размера; 2) длина макроканала $L = \infty$ или ограниченная длина $L < \infty$; 3) система пор изолированная ($\mu_{\text{vap}} = \mu_{\text{liq}}$) или связанная с термостатом ($\mu_{\text{vap}} = \mu_{\text{liq}} = \mu_{\text{bulk}}$); 4) размер новой малой фазы внутри пористой системы ($H_{ph} \leq H$ или $H_{ph} \ll H$).

В качестве предельно возможных вариантов на условия механического равновесия очевидными будут два варианта: 1) механическое равновесие реализуется для гомогенных частей системы, находящихся в области центра поры, и 2) механическое равновесие реализуется для средних значений внутренних давлений в соседних существующих фазах (в этом случае помимо центральных гомогенных участков плотности к ним дополнительно подключаются соответствующие переходные области между центральными частями и твердыми стенками). То есть фактор ограниченности системы отражается числом размерности ограниченных осей и различием вариантов, когда капля находится в центре системы или фаза перекрывает все сечение системы от одной стенки до другой. Также важным фактором состояния системы является ее открытость или закрытость относительно химического равновесия объемной фазы.

Поверхностное натяжение пар — жидкость. Процедура расчета ПН в ограниченных системах связана с этапами выявления областей конденсации молекул внутри

ограниченного элемента системы и нахождения сосуществующих плотностей пара и жидкости при данной температуре, поиска ширины переходной области между фазами и собственно расчета величины ПН по найденным профилям плотности [63].

Области конденсации для всех типов элементов q, f (значения плотностей паровой $\theta_{q,f}^{\text{vap}}$ и жидкой $\theta_{q,f}^{\text{liq}}$) выявляются на локальных изотермах по наличию петли типа Ван-дер-Ваальса, для которой строится своя секущая [35, 46–48]. Оценки минимальных размеров пор некоторых простых геометрий, в которых реализуется расслаивание адсорбата, рассмотрены в [62]. (Вопросы о введении калибровочных функций двух видов (для двух- или трехмерных решеток и размерных эффектов) для повышения точности описания фазового состояния систем [35] здесь не обсуждаются.) Среднему значению плотности пара соответствуют множество величин локальных плотностей $\theta_{q,f}^{\text{vap}}(h, \psi)$. Для конкретности рассматриваем «щель», в которой выделяется ее площадь, перпендикулярная оси, содержащая число узлов $M(q, h, \psi)$ в данном сечении поры ζ (аналогично для жидкости). Этим выделяются двухфазные локальные области $\theta_{q,f}^{\text{vap}} \leq \theta_{q,f} \leq \theta_{q,f}^{\text{liq}}$. Из общего множества пор выделяются элементы ограниченной системы, в которых реализуются мениски пар — жидкость (это формирует множества q, f^*), или внутри пор будут однофазные системы твердое — пар или твердое — жидкость. Сами стенки пор могут быть сложными: неоднородными по составу поверхности и ее структуре (шероховатость).

Для каждой петли Ван-дер-Ваальса из множества q, f^* проводится расчет переходных областей между выявленными фазами пар — жидкость внутри данного типа пор $\theta_{q,f}^{\text{vap}} \leq \theta_{q,f} \leq \theta_{q,f}^{\text{liq}}$. Этот этап требует расширения на единицу размерности структурных функций распределений (указанных выше), чтобы отразить переходную область мениска между двумя мобильными фазами внутри рассматриваемой поры q, f вдоль длинной оси ζ , т.е. выделяем сечения переходной области, нумеруемые от 1 до L . Решение системы уравнений для изотерм (3) на расширенном множестве узлов внутри переходной области осуществляется при фиксированных локальных плотностях сосуществующих фаз $\{\theta_{q,f}^{\text{vap}}(1)\}$ и $\{\theta_{q,f}^{\text{liq}}(L)\}$. Это решение формирует поле плотностей в промежуточной области $\theta_{q,f}(\xi) \equiv \theta_{q,h,\psi}(\xi)$, где символ оси ζ нумерует

сечения поры вдоль ее стенок от жидкости $\xi = 1$ к пару $\xi = L$. Величина L находится итерационным путем последовательного ее увеличения при условии $\Delta F/\Delta L \rightarrow 0$, где ΔF — приращение свободной энергии [35] во всей переходной области жидкость — пар и $\Delta L = 1$ (т.к. L — дискретная величина). Уравнения для изотерм (3) обеспечивают постоянство химического потенциала во всей системе, исключаяющее какие-либо ее метастабильные состояния.

Расчет локального ПН менисков пар — жидкость в каждой точке $(q, h, \psi(\xi))$ переходной области мениска по найденным величинам концентрационных полей $\theta_{q,f}(\xi)$ проводится [63, 65] через локальные внутренние давления, как и в макросистемах:

$$\sigma_{q,h,\psi}(\xi)A_{q,h,\psi} = \sum_{\xi=2}^{\rho_e} [\pi_{q,h,\psi}(1) - \pi_{q,h,\psi}(\xi)] + \sum_{\xi=\rho_e+1}^{L-1} [\pi_{q,h,\psi}(L) - \pi_{q,h,\psi}(\xi)], \quad (7)$$

$$\pi_{q,h,\psi}(\xi)v_{q,f}^0 = -kT \ln \theta_{q,h,\psi}^V(\xi) - \frac{kT}{2} \sum_{g \in z_{q,f}(\xi)} \ln [\theta_{q,h,\psi;p,g,\psi'}^{VV}(\xi\xi') / \theta_{q,h,\psi}^V(\xi)\theta_{p,g,\psi'}^V(\xi')], \quad (8)$$

где $\pi_{q,h,\psi}(\xi)$ — величина локального давления в (7) для сечения x точки $q, h, \psi(\xi)$, здесь, где символ g пробегает всех ближайших соседей узла h, ψ из сечения ξ в поре q по сечениям ξ и ξ' ; $\theta_{q,h,\psi;p,g,\psi'}^{VV}(\xi\xi')$ — парная функция для узлов q, h, ψ, ξ и p, g, ψ', ξ' ; ρ_e — положение эквимолекулярной поверхности в сечении ξ для оси ψ , параллельной центральной оси поры q, f . Она находится из уравнения материального баланса вдоль оси ψ :

$$\sum_{q=1}^{\rho_e} F_{q,h,\psi}(\xi)(\theta_{q,h,\psi}(1) - \theta_{q,h,\psi}(\xi)) = \sum_{q=\rho_e+1}^L F_{q,h,\psi}(\xi)(\theta_{q,h,\psi}(\xi) - \theta_{q,h,\psi}(L)), \quad (9)$$

где функция $F_{q,h,\psi}(\xi)$ является обобщением функции этапа 1 для описания распределенной модели ячеек вдоль оси ψ по узлам сечений ξ для группы узлов f поры q .

В формуле (7) $A_{q,h,\psi}$ — площадь внутри ячейки, к которой относится рассчитываемая величина локального ПН [23] с учетом ориентации сечения внутри ячейки, т.е. величина $A_{q,h,\psi}$

равна площади эквимолекулярной поверхности в монослое с индексами q и h , которая проходит в ней под углом, определяемым координатами соседних точек эквимолекулярной поверхности.

Локальные ПН (7), зависящие от символов $q, h, \psi(\xi)$, построены на общем множестве концентрационных плотностей $\theta_{q,f}(\xi)$. Из них можно составить выражения для традиционных простых геометрий границ капель или площади плоской границы (см. [23]).

Поверхностное натяжение твердое — флюид. Для неравновесного твердого тела допускается, что разделяющая поверхность в области флюид — твердое тело находится между атомами твердого тела и первым монослоем флюида, т.е. относится к поверхности, проходящей между контактирующими фазами [66]. Механическое равновесие реализуется на связях адсорбент — адсорбат. Это равновесие формирует условие отсутствие потоков вещества. Оно определяет длины связей твердое тело — молекула. В простейшем случае щелевидной поры/прослойки ПН для связей твердое тело — флюид, относящееся к элементу q , запишется как:

$$\sigma_q A = \sum_{f=1}^{k-1} [\pi_{q,f} - \pi_{q,H_s/2}], \quad (10)$$

где A — площадь единичной поверхности (площадь ячейки), которая является константой для ПН твердое — жидкость и твердое — пар; f — порядковый номер монослоя, отсчитываемый от стенки твердого тела для элемента q , $1 \leq f \leq k-1$, где k — ширина приповерхностной области флюида в элементе d . При таком определении ПН весь концентрационный профиль флюида дает вклад в адсорбционный избыток флюида, определяющий величину ПН.

В случае химического равновесия между твердым телом и флюидом можно использовать процедуру расчета равновесного ПН между сосуществующими фазами, указанную выше для границы пар — жидкость: равновесную границу формирует профиль плотности, исключаяющий метастабильные состояния, а не механическое давление (подробнее см. в работе [66]). Также следует отметить, что обсуждаемые молекулярные распределения компонентов флюида позволяют определить величины контактных углов на границах трехагрегатных областей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Среди множества малых систем выделен класс трехагрегатных ограниченных систем, который включает в себя области пространства, занятые атомами/молекулами в трехагрегатных состояниях, объем которых не является макроскопическим. Эти системы содержат мобильный расслаивающийся флюид между поверхностями твердых тел, ограничивающих флюид. К ним относят широкий круг систем, начиная от хорошо известных пористых материалов с разными величинами удельной поверхности (включая адсорбенты, катализаторы и мембраны) до ансамблей коллоидных частиц разной структуры и природы, находящихся в неравновесном (квазиравновесном) или равновесном состояниях полной системы. Выделенные системы отличаются от традиционных макроскопических фаз по двум признакам. Размеры каждой агрегатной области меньше размера dV_{macro} , и твердое тело может находиться в любом состоянии по степени внутренней равновесности распределения атомов (в отличие от трактовки Гиббса, у которого предполагается внутренняя равновесность твердого тела).

Аналоги термодинамических макроскопических характеристик для трехагрегатных ограниченных систем получаются взвешиванием локальных свойств, и они являются функциями размера системы.

В работе обсуждена общая структура термодинамических связей на основе двухуровневых структурных моделей в МРГ, т.к. малые системы не могут быть описаны в рамках любых термодинамических подходов. Полная энергия системы для ансамбля коллоидных частиц складывается из вкладов двух взаимопроникающих подсистем флюида и твердых тел. В общем случае энергия взаимодействия соседних твердых частиц выражается в виде двух вкладов от их прямого взаимодействия и от косвенного влияния промежуточной фазы флюида.

Рассмотрены возможные определения понятия «фаза» для малых трехагрегатных систем, согласующиеся с понятием фазового равновесия Гиббса по выполнению трех частичных равновесий (механического, теплового и химического). Возможна реализация разных видов связей между сосуществующими фазами для выполнения механического равновесия: от минимального размера малой фазы в центре ограниченной

области до размеров фазы, соизмеримой с размером характерного размера рассматриваемого элемента системы. Внутри ограниченной области элемента системы возможны три вида поверхностных натяжений, для которых сформулированы условия расчета, исключающие появление метастабильных состояний флюида.

При построении уравнений в МРГ использована жесткая решетка. Она может быть обобщена за счет уточнения моделей молекулярного уровня — переход на мягкую решетку и учет внутренних движений атомов и молекул. В этом случае система уравнений МРГ должна быть дополнена уравнениями на изменения длин связей, отражающими локальные механические равновесия [61]. Это усложняет решение системы МРГ, но сохраняет суть термодинамического анализа.

Предложенный подход может быть использован в кинетических уравнениях микрогидродинамики с подвижными частицами коллоидных систем, находящимися в потоке флюида. В работе опущен вопрос о возможной взаимосвязи величин дальнедействующих потенциалов с молекулярными распределениями флюида, особенно в случае их заторможенного движения. В этом случае возможен выход на ситуации с неравновесными ПН трех видов.

Предложенный подход может быть использован также для обсуждения термодинамики неоднородных магнетиков и диэлектриков, имеющих зеренную структуру, а также для мелкодисперсных ансамблей таких частиц. Полная схема данного подхода позволяет также использовать его и для потоков флюидов, включающих коллоидные частицы из магнетиков и диэлектриков.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

ПРИЛОЖЕНИЕ

О термодинамике расклинивающего давления

Расклинивающее давление [33] было выражено через потенциал Гиббса G в виде производной $P(H) = -\partial G / \partial H_{T,P,\mu}$ по ширине прослойки флюида H в системе, содержащей объемную фазу

флюида и подсистему с флюидом, ограниченную двумя поверхностями твердого тела (в виде щели). Производная берется при фиксированных внешних термодинамических параметрах T , P , μ , которые не являются естественными переменными для данного потенциала (т.к. потенциал Гиббса является характеристической функцией с дифференциалом $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$ для переменных T , P , N). В то же время фиксация переменных T , P , μ сохраняет свойства объемного флюида неизменными при варьировании ширины прослойки флюида H в ходе равновесно-обратимого изменения системы, в результате которого толщина прослойки, находящейся внутри объемного флюида, меняется от H до $H+dH$. Однако, вводя данную производную, авторы подчеркивают необходимость указания конкретного пути варьирования величины H и некорректность использования для определения Π потенциала Гельмгольца вместо потенциала Гиббса.

Положение двух плоскостей твердых тел удерживается внешней силой $\Pi(H)$, названной расклинивающим давлением и определяемой как $\Pi(H) = P - P_0$, где P — давление на поверхности прослойки, P_0 — гидростатическое давление в объемной фазе. Было введено представление, что внутреннее давление P можно ассоциировать с нормальной к поверхности твердого тела компонентой тензора давления в прослойке $P = P_N$, которая является постоянной величиной по всему сечению прослойки [1]. Понятие о P_N означает, что вся прослойка трактуется как единое целое с одной величиной давления по аналогии с объемной однородной фазой и нормальная компонента тензора давления является естественной характеристикой для классической механики сплошных сред, в которой однородная область контактирует со своей границей. Эти построения постулируют механическую модель прослойки как фазы, по аналогии с термодинамическими макрофазами [23].

Введение понятия о расклинивающем давлении Π связано с необходимостью отразить природу поверхностного потенциала и изменение условий использования термодинамических понятий в ограниченных по размерам системах. В последующих работах основное внимание было уделено именно природе поверхностного потенциала, тогда как термодинамическая часть трактовки Π оставалась без обсуждений. Модели статистической физики [3–9, 15–17]

указывают на необходимость использования микроскопического распределения молекул по пространству (по нормали к стенкам щели), т.к. система имеет переменную плотность по сечению прослойки, тогда как термодинамическое описание ограниченных систем оперирует только одной (средней) величиной термодинамического параметра.

Неоднородность плотности в прослойке автоматически приводит к необходимости взвешивания локальных значений любого термодинамического параметра (плотности, давлений и т.д.) по сечению прослойки. Как отмечено во Введении, наличие пространственных ограничений в термодинамическую систему приводит к тому, что все ее термодинамические характеристики становятся функциями ее размера H . Использование в этих условиях одного термодинамического параметра — по сечению — упрощает термодинамическое описание системы (сохраняя описание, как в макросистемах), однако такое описание относится к средним величинам неоднородной системы.

Выше указано, что неучет в изотермических условиях экспериментальных данных по временам релаксации импульса и массы привел к искажению функциональной связи между этими термодинамическими параметрами (должно быть $P = P(\mu, T)$ [23] вместо традиционной ошибочной записи $\mu = \mu(P, T)$ [67, 68]), что привело к искажению принципов вывода выражений на поверхностное натяжение [23]. В своей трактовке расклинивающего давления Дерягин [33], как и Гиббс для поверхностного натяжения [1], неявно использовал условие $t_p \gg t_\mu$, поэтому естественно, что он в качестве величины P использовал P_N . Микроскопический анализ малых систем с учетом экспериментально измеренных времен релаксаций $t_p \ll t_\mu$ [23, 59] показывает, что величина Π должна иметь термодинамическую природу, т.к. является следствием термодинамического потенциала, а не механическую природу из теории сплошных сред. Это потребовало замены механической модели прослойки с нормальной компонентой тензора давления на термодинамическую. Чтобы удовлетворить экспериментальному условию $t_p \ll t_\mu$, в условии реализации строго химического равновесия во всей системе нужно в качестве P использовать среднее по компонентам значение тензора давления (а не его нормальную компоненту), т.е. просто само давление. Это не

меняет смысла определения Π , данного Дерягиным [33] (двумя разными способами, см. ниже), как избыточной функции от давления в объеме и в прослойке. Но вместо условно постоянного значения P_N нужно использовать его среднее значение по сечению прослойки, как пояснено выше. Указанные уточнения термодинамической части концепции расклинивающего давления оставляют в силе все молекулярные модели, привлекаемые для его расчета.

Тем не менее следует также отметить и другие некорректности термодинамической составляющей понятия величины Π . Речь идет о: 1) смешении понятий «система» и «подсистема» при использовании термодинамических потенциалов; 2) дополнительном условии о фиксации пути изменения характерного размера ограниченной системы при ее равновесии; 3) привязке к модельным представлениям о потенциальной функции взаимодействия стенка — молекула и их перекрытии между собой от двух стенок.

1) Введение расклинивающего давления связано с (1) наличием двух поверхностей твердых тел; (2) перекрыванием потенциальных полей, которые меняют состояние флюида; (3) обязательным химическим равновесием между прослойкой и объемной фазой; (4) отличием свойств прослойки и объемной фазы за счет влияния твердых тел. В то же время привязка величины Π к потенциалу Гиббса требует естественных переменных данного потенциала T, P, N (вместо T, P, μ , указанных в [33]). Это обусловлено тем, что термодинамические переменные традиционно относятся к рассматриваемой системе, а не к ее подсистеме, как в случае с прослойкой флюида, находящейся внутри объемной фазы флюида. Из-за рассмотрения подсистемы Дерягин фиксирует три параметра состояния сложной системы. Поэтому, чтобы связь между Π и термодинамическим потенциалом была правильной, вместо потенциала Гиббса следует использовать большой потенциал J (по терминологии Кубо [69]), связанный с большой стат-суммой системы (здесь системой является прослойка). Тогда ее переменными являются T, V, μ и только для этого потенциала выполняется обычная связь между сопряженными термодинамическими переменными (давлением и объемом) в любом ансамбле, а именно $\Pi(H) = -\partial J / \partial H_{T,\mu}$ (т.к. производная по объему в данной ситуации есть производная

по ширине прослойки). О смене потенциала без пояснения причин отмечено также в [29].

2) Утверждение [33] о том, что необходима фиксации способа уравнивания двух тел при определении расклинивающего давления, искажает смысл равновесного состояния системы в отношении взаимного положения двух плоскостей твердых тел, т.к. в равновесии путь достижения своего предельного положения стенок на больших временах не играет роли. Фактически данное дополнение неявно вводит зависимость от пути движения, т.е. вводит неравновесие системы, что и привело к использованию нормальной компоненты тензора давления P_N вместо давления самого P [33].

3) При практическом использовании концепции расклинивающего давления заложено смешение термодинамики и молекулярных моделей, когда выделяют размеры приповерхностных областей, чтобы обосновать введение новой величины Π . Либо наличие ограниченной области описывается одним параметром и тогда размеры приповерхностных областей не играют роли, либо отслеживается размер приповерхностной области и тогда состояние прослойки не может быть описано одним параметром. Это происходит при перенесении концепции расклинивающего давления на так называемые несимметричные системы — у них отсутствует вторая поверхность твердого тела, ограничивающего систему. Размеры приповерхностных областей термодинамика не определяет. (У Гиббса разделяющая поверхность — это математическая поверхность без ширины.) Поэтому, чтобы не искажать термодинамику, единственным параметром ограниченной системы может быть только общая ширина прослойки.

В этом случае получается, что помимо обычного прямого взаимодействия поверхностей двух твердых тел, формирующих прослойку, появляется вклад от так называемого непрямого взаимодействия между стенками, если связывать понятие расклинивающего давления Π внутри прослойки с производной от потенциала большого ансамбля J при дифференцировании по ширине прослойки H_s , отражающем общее поведение системы за счет взаимодействий поверхностей между собой и флюидом. В результате получается разница между потенциальным (модельным) и термодинамическим (безмодельным) толкованиями взаимодействия

между твердыми телами в термодинамическом толковании Π .

Также обратим внимание на то, что в [33] дано второе определение величины Π как $\Pi = \mu - \mu_0$, где μ и μ_0 — химический потенциал флюида внутри прослойки и в объемной фазе. Поэтому существует два разных определения для Π через $P - P_0$ и $\mu - \mu_0$ (их отличия связаны с механической и термодинамической моделями прослойки), и аналогичные два определения следуют из термодинамики малых систем (данная работа). Отличия между термодинамическими [33] и микроскопическими определениями (здесь и в [70]) связаны с отличием в выборе способа описания состояния выделенной прослойки. В подходе [33] заложена прямая аналогия с объемной фазой: одна термодинамическая характеристика для неоднородной системы и рассогласование с временами релаксации импульса и массы. В микроскопическом описании характеристики прослойки выражаются через средние величины термодинамических величин, и есть полное согласование с экспериментальными данными по временам релаксации процессов переноса импульса и массы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с. (The collected Works of J.W. Gibbs: In two volumes. V. 1. N.Y. etc.: Longmans, Green and Co., 1928.)
2. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР, 1945.
3. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл — жидкость — пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003.
4. Volmer M., Weber A. // Z. Phys. Chem. 1926. B. 119. S. 277.
5. Volmer M. Kinetik der phasenbildung. Dresden: Steinkopff, 1939.
6. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 307.
7. Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Там же. 2001. Т. 70. № 4. С. 330.
8. Haruta M., Date M. // Appl Catal. A: General. 2001. V. 222. P. 427.
9. Daniel M.-C., Austric D. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 293.
10. Haruta M. // Gold Bull. 2004. V. 37. № 1–2. P. 27.
11. Смирнов В.В., Ланин С.Н., Васильков А.Ю. и др. // Изв. Академии наук. Сер. Хим. 2005. № 10. С. 2215.
12. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М. и др. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 47.
13. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
14. Суздаlev И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
15. Суздаlev И.П. Электрические и магнитные переходы в нанокластерах и наноструктурах. М.: Кранд, 2011. 475 с.
16. Handbook Springer of Nanotechnology / Bharat Bhushan (Ed.) 2nd revised and extended edition. Berlin — Heidelberg — New York: Springer. Science + Business Media Inc., 2007.
17. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
18. Новые материалы / Под ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСиС, 2002. 736 с.
19. Жилев А.П., Пшеничнюк А.И. Сверхпластичность и границы зерен в ультрамелкозернистых материалах. М.: Физматлит, 2008. С. 320.
20. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. С. 304.
21. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 1. New York — Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1963.
22. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 2. New York — Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1964.
23. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. [Tovbin Yu.K. Small systems and fundamentals of thermodynamics. CRC Press, Boca Raton, FL, 2019.]
24. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
25. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с. [Gregg S.J., Sing K.G.W. Adsorption, Surface Area, and Porosity. Academic Press, London, 1982.]
26. Черемской П.Г. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.
27. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. [Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces. Third edition. New — York — London — Sydney — Toronto: Wiley, 1975.]
28. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. школа, 1992. 414 с.

29. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2008. 568 с.
30. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков. М.: Химия, 1992.
31. Потанин А.А., Муллер В.М. // Коллоидн. журн. 1995. Т. 57. № 4. С. 533.
32. Урьев Н.Б., Кучин И.В. // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 36.
33. Дерягин В.Б., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 400 с.
34. Товбин Ю.К. // Изв. АН. Сер. Хим. 2003. Т. 52. № 4. С. 827.
35. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с. [Tovbin Yu.K. Molecular theory of adsorption in porous solids. CRC Press, Boca Raton, FL, 2017.]
36. Bicanic N. Discrete Element Methods in Stein. de Borst, Hughes Encyclopedia of Computational Mechanics. V. 1. Wiley, 2004.
37. 2nd International Conference on Discrete Element Methods / Ed. Williams J.R., Mustoe G.G.W. IESL Press, 1992.
38. Williams J.R., O'Connor R. Discrete Element Simulation and the Contact Problem // Archives of Computational Methods in Engineering. 1999. V. 6. № 4. P. 279.
39. Munjiza A. The Combined Finite-Discrete Element Method. Wiley, 2004.
40. Галкин В.А. Уравнение Смолуховского. М.: Физматлит, 2001. 336 с.
41. Дорофеев С.О., Полианчик Е.В., Манелис Г.Б. // Докл. АН. 2008. Т. 422. С. 1.
42. Дорофеев С.О. // ТОХТ. 2007. Т. 41. С. 1.
43. Товбин Ю.К. // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 11–12. С. 715.
44. Стренг Г., Фикс Дж. Теория метода конечных элементов. М.: Мир, 1977. 349 с.
45. Зинкевич О., Морган К. Конечные элементы и аппроксимация. М.: Мир, 1986. 318 с.
46. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. [Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw – Hill Book Comp. Inc., 1956.]
47. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с. [Huang K. Statistical mechanics. N.Y.: Wiley H. & Sons, Inc. 1963.]
48. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. [Tovbin Yu.K. Theory of physical chemistry processes at a gas – solid surface processes. Boca Raton, FL: CRC Press, 1991.]
49. Guggenheim E.A. Mixture. Oxford: Univer. Press, 1952. 271 p.
50. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 335 с.
51. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 269 с.
52. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 284 с.
53. Steele W. The Interaction of Gases with Solid Surfaces. Oxford etc.: Pergamon Press, 1974. 349 p.
54. Casimir H.B., Polder D. // Phys. Rev. 1948. V. 73. № 1. P. 36.
55. Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988. 344 с.
56. Чураев В.Н. Поверхностные силы и физикохимия поверхностных явлений // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 26–38. [Churaev V.N. Surface Forces and Physico-chemistry of Surface Phenomena // Russian Chemical Reviews. 2004. V. 73. № 1. P. 25–36.]
57. Мартынов Г.А. // Коллоидный журн. 2000. Т. 62. № 3. С. 393.
58. Мелвин-Хьюз Е.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Т. 1. Гл. 7.
59. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 483.
60. Товбин Ю.К. // Там же. 2006. Т. 80. № 10. С. 1753.
61. Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 1. С. 3.
62. Товбин Ю.К., Петухов А.Г. // Изв. АН. Сер. Хим. 2008. № 1. С. 18.
63. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 655.
64. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. Чч. 1–2. 447 с.
65. Товбин Ю.К., Еремич Д.В., Комаров В.Н., Гвоздева Е.Е. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 9. С. 98.
66. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 12. С. 1889.
67. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высш. школа, 1991. 376 с.
68. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1987. 192 с.
69. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с.
70. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2024. Т. 60. № 1. С. 3.

УДК 544.351.3

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СОЛЕЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ С ДВУХОСНОВНЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2024 г. А.В. Леванов ^{а,*}, А.Э. Чуканова ^б, О.Я. Исайкина ^а

^а Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^б Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова в г. Баку, Азербайджан

*E-mail: levanov@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023

После доработки 23.07.2023

Принята к публикации 25.07.2023

Предложен метод определения произведения растворимости (ПР) малорастворимых солей меди (II) путем минимизации функционала расхождения между экспериментальной и расчетными кривыми осадительного потенциометрического титрования с медным индикаторным электродом. Метод основан на том, что произведение растворимости является параметром расчетной кривой, а минимум функционала расхождения наблюдается в ближайшей окрестности истинного значения ПР. Определены значения произведения растворимости оксалата и тартрата меди (II) в воде при температуре 21–22 °С.

Ключевые слова: произведение растворимости, потенциометрическое титрование, минимизация функционала невязки, оксалат меди (II), тартрат меди (II).

DOI: 10.31857/S0044453724030065, **EDN:** QQBOMT

ВВЕДЕНИЕ

Медь является распространенным биологически активным элементом, а ее соединения, в том числе соли двухвалентной меди с органическими кислотами, широко используются в различных областях деятельности человека. В частности, медные соли находят применение в качестве лекарственных препаратов и биологически активных добавок, удобрений, ядохимикатов, катализаторов и их прекурсоров, компонентов гальванических растворов и пр. При использовании соединений меди в различных областях возникает задача предсказания их растворимости. Кроме того, сведения о растворимости необходимы при разработке процессов получения медных солей методом осаждения из растворов.

Одной из характеристик растворимости соли является *произведение растворимости* — константа равновесия процесса растворения — ионизации [1–3]. Для солей двухвалентной

меди с двухосновными карбоновыми кислотами в литературе можно найти оценки произведений растворимости только оксалата и тартрата, причем данные различных публикаций могут существенно различаться, так что задача нахождения достоверных значений остается открытой.

Перспективным методом определения произведения растворимости малорастворимой соли является осадительное потенциометрическое титрование с индикаторным электродом, изготовленным из металла этой соли. Однако применение данного метода представлено в литературе практически только для солей серебра [4]. Обработка результатов титрования описана для частного случая, когда индикаторный электрод может рассматриваться как электрод 1-го рода — до точки эквивалентности и 2-го рода — после нее [4]. В общем случае на растворимость и ионный состав растворов существенное влияние оказывает комплексообразование, которое особенно характерно для солей меди с двухосновными карбоновыми кислотами. Поэтому для

корректной обработки данных осадительного потенциометрического титрования необходим расчет равновесного состава титруемых растворов с учетом не только осадкообразования, но и комплексообразования и кислотно-основных равновесий.

Целью настоящей работы является разработка общего метода обработки результатов осадительного потенциометрического титрования с медным индикаторным электродом для нахождения произведения растворимости солей двухвалентной меди и определение произведения растворимости оксалата и тартрата меди (II).

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТА

В ходе работы выполняли титрование раствора нитрата меди (II) растворами щавелевой кислоты, гидротартрата натрия или тартрата натрия калия, а также гидрофталата калия. В последнем случае осадок не образуется; данные этих экспериментов использовались для проверки методики теоретического расчета кривой титрования. Титрование проводили в стеклянном стакане объемом 100 мл при комнатной температуре 21–22 °С. В него помещали 30 мл раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и погружали хлорсеребряный электрод сравнения (ЭВЛ-1М3.1, заполненный раствором KCl , насыщенным при 20 °С) и медный индикаторный электрод. При перемешивании добавляли из бюретки титрант порциями по 1 мл. После добавления одной порции ждали 3–4 мин и регистрировали значение ЭДС. ЭДС измеряли с помощью мультиметра UT71C, работающего в режиме милливольтметра (внутреннее сопротивление 2.5 ГОм). Медный электрод представлял собой проволоку из электротехнической меди. Перед титрованием ее очищали погружением в концентрированную азотную кислоту и затем промывали дистиллированной водой.

pH титруемого раствора измеряли с помощью pH-метра-иономера «Эксперт-001» со стеклянным электродом ЭСК-10601/7 и хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3.1. Калибровку прибора проводили ежедневно перед началом работы.

Использовали реактивы: щавелевая кислота дигидрат $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ «х.ч.», винная кислота $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ «ч.» (природный правовращающий стереоизомер), калий натрий виннокислый

тетрагидрат $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ «ч.» (природный правовращающий стереоизомер), калий орто-фталевокислый кислый $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ (стандарт-титр для pH-метрии), гидроксид натрия (стандарт-титр 0.1 или 0.25 М в полиэтиленовых ампулах), азотная кислота 65% «х.ч.», нитрат меди тригидрат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ «ч.».

Исходный 0.5 М раствор нитрата меди (II) готовили растворением 12.1 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде в мерной колбе на 100 мл. Для предотвращения гидролиза ионов меди Cu^{2+} в колбу прибавляли также азотную кислоту; ее концентрация в растворе составляла 0.01 М. Рабочие растворы для титрования готовили разбавлением исходного раствора.

В качестве титрантов использовали растворы 0.1 М щавелевой кислоты, 0.2–0.5 М гидротартрата натрия $\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$, 0.12 М тартрата натрия калия $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, 0.25 М гидрофталата калия $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$. Растворы гидротартрата готовили смешением равных мольных количеств винной кислоты и NaOH в мерной колбе.

Получаемый в результате титрования осадок характеризовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, полученное вещество высушивали при комнатной температуре и влажности в течение суток. Регистрация спектров КР проводилась с помощью спектрометра Horiba Jobin Yvon HR 800 UV (дифракционная решетка 300 шт./мм). Образец располагался под объективом микроскопа, для возбуждения спектров применялось излучение ионного аргонового лазера с длиной волны 514.53 нм.

Равновесный состав титруемых растворов определяли путем решения системы алгебраических уравнений, составленной из выражений констант равновесия процессов комплексообразования, кислотной диссоциации и растворения, уравнений материального баланса по анионам органических кислот и ионам меди и условия электронейтральности. Для решения использовали программу Maple и ее функцию *solve* [5] при условии, что корни системы должны быть положительными действительными числами.

В растворах, исследованных в настоящей работе, ионная сила могла достигать 0.5 М. Поэтому для оценки коэффициентов активности ионов использована формула Дэвиса [6, 7]:

Таблица 1. Реакции, включенные в расчет равновесного состава титруемых растворов

№	Реакция	Выражение константы равновесия	$\lg_{10} K$ (25 °C, I = 0) [9]
1	$\text{H}_2\text{Ox} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HOx}^-$	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HOx}^-] \cdot \gamma_1^2}{[\text{H}_2\text{Ox}]}$	–1.252
2	$\text{HOx}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ox}^{2-}$	$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{Ox}^{2-}] \cdot \gamma_2}{[\text{HOx}^-]}$	–4.266
3	$\text{Cu}^{2+} + \text{Ox}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuOx}$	$K_3 = \frac{[\text{CuOx}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Ox}^{2-}] \cdot \gamma_2^2}$	6.23
4	$\text{CuOx} + \text{Ox}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuOx}_2^{2-}$	$K_4 = \frac{[\text{CuOx}_2^{2-}]}{[\text{CuOx}][\text{Ox}^{2-}]}$	4.00
5	$\text{H}_2\text{Tar} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HTar}^-$	$K_5 = \frac{[\text{H}^+][\text{HTar}^-] \cdot \gamma_1^2}{[\text{H}_2\text{Tar}]}$	–3.036
6	$\text{HTar}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Tar}^{2-}$	$K_6 = \frac{[\text{H}^+][\text{Tar}^{2-}] \cdot \gamma_2}{[\text{HTar}^-]}$	–4.366
7	$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{Tar}^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{Tar}_2$	$K_7 = \frac{[\text{CuTar}]^2}{[\text{Cu}^{2+}]^2[\text{Tar}^{2-}]^2 \cdot \gamma_2^4}$	$2 \cdot 3.97 + 3.7 = 11.64$
8	$\text{Cu}^{2+} + \text{HTar}^- \rightleftharpoons \text{CuTarH}^+$	$K_8 = \frac{[\text{CuTarH}^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{HTar}^-] \cdot \gamma_2}$	2.25
9	$\text{H}_2\text{Phthal} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPhthal}^-$	$K_9 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPhthal}^-] \cdot \gamma_1^2}{[\text{H}_2\text{Phthal}]}$	–2.950
10	$\text{HPhthal}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Phthal}^{2-}$	$K_{10} = \frac{[\text{H}^+][\text{Phthal}^{2-}] \cdot \gamma_2}{[\text{HPhthal}^-]}$	–5.408
11	$\text{Cu}^{2+} + \text{Phthal}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuPhthal}$	$K_{11} = \frac{[\text{CuPhthal}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Phthal}^{2-}] \cdot \gamma_2^2}$	4.04
12	$\text{Cu}^{2+} + \text{HPhthal}^- \rightleftharpoons \text{CuPhthalH}^+$	$K_{12} = \frac{[\text{CuPhthalH}^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{HPhthal}^-] \cdot \gamma_2}$	1.75
13	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Phthal}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuPhthal}_2^{2-}$	$K_{13} = \frac{[\text{CuPhthal}_2^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Phthal}^{2-}]^2 \cdot \gamma_2^2}$	5.3

$$\lg_{10} \gamma_i = -z_i^2 \cdot 0.51 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right), \quad (1)$$

где z_i — зарядовое число иона, I — ионная сила раствора. Ее особенностью является то, что в одном и том же растворителе и при постоянной температуре коэффициент активности иона определяется только зарядом. Несмотря на это, формула Дэвиса обеспечивает приемлемую точность: отмечается [7, 8], что вычисленные с ее помощью среднеионные коэффициенты

активности при ионной силе до 0.5 М отличаются от экспериментальных не более чем на 8%. В соответствии с формулой Дэвиса, в настоящей работе коэффициенты активности всех однозарядных ионов обозначены γ_1 , двухзарядных ионов — γ_2 . Коэффициенты активности нейтральных молекул принимали равными единице.

Значения констант устойчивости комплексов меди и констант диссоциации двухосновных карбоновых кислот брали из справочника [9], где они приведены для температуры

25 °С. Пересчет констант на температуру проведения экспериментов настоящей работы 21–22 °С не выполняли, поскольку соответствующая поправка, как правило, незначительна. Действительно, даже если энтальпия реакции составляет 20 кДж/моль, то при переходе от 21 к 25 °С величина $\delta(\lg_{10} K) < 0.05$, однако в большинстве случаев и энтальпия, и поправка существенно меньше. Если в справочнике [9] константы были даны для ненулевого значения ионной силы, то их пересчитывали к $I = 0$ с помощью формулы Дэвиса (1).

Реакции, учтенные в расчетах, и значения констант равновесия представлены в табл. 1. Все концентрации выражены в моль/л (М). Аббревиатуры Ох, Phthal, Tar обозначают соответственно как оксалатный C_2O_4 , фталатный $C_8H_4O_4$ и тартратный $C_4H_4O_6$ фрагменты молекул органических кислот без атомов водорода двух карбоксильных групп. Также для этих фрагментов использовано общее обозначение L (лиганд). Выражения констант выписаны с учетом того, что согласно формуле Дэвиса (1) коэффициенты активности ионов с одинаковой абсолютной величиной заряда имеют одно и то же значение. Следует отметить, что в системе Cu^{2+} – тартрат в принципе возможно образование большого числа различных комплексных соединений. Однако литературные данные [10] и результаты наших расчетов показывают, что при значениях $pH < 4$, которые реализовывались при титровании в настоящей работе, достаточно учитывать только два комплекса – $CuTarH^+$ и Cu_2Tar_2 .

Если происходит образование осадка дикарбоксилата меди (II), то дополнительно необходимо учитывать реакцию растворения – ионизации $CuL(тв.) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq.) + L^{2-}(aq.)$ с константой равновесия $PP_{CuL} = [Cu^{2+}] [L^{2-}] \gamma_2^2$ (PP – произведение растворимости).

Запишем системы алгебраических уравнений для расчета равновесного состава титруемых растворов. Используем обозначения:

$$C_{Cu} = \frac{C_{Cu}^o V_{Cu}^o}{V_{Cu}^o + V_L} -$$

общее количество меди в системе, отнесенное к ее объему;

$$C_L = \frac{C_L^o V_L}{V_{Cu}^o + V_L} -$$

общее количество оксалата, тартрата или фталата, отнесенное к объему системы;

$$C_{NO_3^-} = \frac{2C_{Cu}^o V_{Cu}^o + C_{HNO_3}^o V_{Cu}^o}{V_{Cu}^o + V_L} -$$

общая концентрация нитрата; $n(CuL, тв.)$ – число моль осадка дикарбоксилата меди.

Здесь C_{Cu}^o и $C_{HNO_3}^o$ – исходные концентрации ионов меди (II) и азотной кислоты в растворе для титрования, V_{Cu}^o , мл – исходный объем этого раствора, C_L^o – концентрация щавелевой кислоты, тартрата, гидротартрата или гидрофталата в титранте, V_L , мл – объем прибавленного титранта.

При титровании щавелевой кислотой система уравнений содержит выражения констант равновесия № 1–4 (табл. 1), уравнения материального баланса по меди и оксалату:

$$\begin{aligned} C_{Cu} &= [Cu^{2+}] + [CuOx] + [CuOx_2^{2-}], \\ C_{Ox} &= [H_2Ox] + [HOx^-] + [Ox^{2-}] + \\ &+ [CuOx] + 2 \cdot [CuOx_2^{2-}], \end{aligned}$$

и условие электронейтральности:

$$\begin{aligned} [H^+] + 2 \cdot [Cu^{2+}] &= [HOx^-] + \\ &+ 2 \cdot [Ox^{2-}] + 2 \cdot [CuOx_2^{2-}] + C_{NO_3^-}. \end{aligned}$$

Если происходит образование осадка, то система дополняется уравнением:

$$PP_{CuOx} = [Cu^{2+}] \cdot [Ox^{2-}] \cdot \gamma_2^2,$$

а уравнения материального баланса принимают вид:

$$\begin{aligned} C_{Cu} &= \frac{1000 \cdot n(CuOx, тв)}{V_{Cu}^o + V_{Ox}} + [Cu^{2+}] + \\ &+ [CuOx] + [CuOx_2^{2-}], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{Ox} &= \frac{1000 \cdot n(CuOx, тв)}{V_{Cu}^o + V_{Ox}} + [H_2Ox] + [HOx^-] + \\ &+ [Ox^{2-}] + [CuOx] + 2[CuOx_2^{2-}]. \end{aligned}$$

При титровании тартратом или гидротартратом система уравнений включает выражения констант равновесия № 5–8 (табл. 1), уравнения материального баланса и электронейтральности:

$$C_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{2+}] + 2[\text{Cu}_2\text{Tar}_2] + [\text{CuTarH}^+],$$

$$C_{\text{Tar}} = [\text{H}_2\text{Tar}] + [\text{HTar}^-] + [\text{Tar}^{2-}] + \\ + [\text{CuTarH}^+] + 2[\text{Cu}_2\text{Tar}_2],$$

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuTarH}^+] + C_{\text{Na}^+} + C_{\text{K}^+} = \\ = [\text{HTar}^-] + 2[\text{Tar}^{2-}] + C_{\text{NO}_3^-}.$$

В случае образования осадка в систему прибавляется уравнение:

$$\text{ПР}_{\text{CuTar}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{Tar}^{2-}]\gamma_2^2$$

и используются преобразованные условия материального баланса:

$$C_{\text{Cu}} = \frac{1000 \cdot n(\text{CuTar}, \text{ТВ})}{V_{\text{Cu}}^\circ + V_{\text{Tar}}} + [\text{Cu}^{2+}] + \\ + 2[\text{Cu}_2\text{Tar}_2] + [\text{CuTarH}^+],$$

$$C_{\text{Tar}} = \frac{1000 \cdot n(\text{CuTar}, \text{ТВ})}{V_{\text{Cu}}^\circ + V_{\text{Tar}}} + [\text{H}_2\text{Tar}] + [\text{HTar}^-] + \\ + [\text{Tar}^{2-}] + [\text{CuTarH}^+] + 2[\text{Cu}_2\text{Tar}_2].$$

При титровании гидрофталатом в систему входят выражения констант № 9–13 и условия материального баланса и электронейтральности:

$$C_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuPhthal}] + \\ + [\text{CuPhthalH}^+] + [\text{CuPhthal}_2^{2-}],$$

$$C_{\text{Phthal}} = [\text{H}_2\text{Phthal}] + [\text{HPhthal}^-] + [\text{Phthal}^{2-}] + \\ + [\text{CuPhthalH}^+] + [\text{CuPhthal}] + 2[\text{CuPhthal}_2^{2-}],$$

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuPhthalH}^+] + C_{\text{K}^+} = \\ = [\text{HPhthal}^-] + 2[\text{Phthal}^{2-}] + \\ + 2[\text{CuPhthal}_2^{2-}] + C_{\text{NO}_3^-}.$$

Концентрации катионов калия и натрия в вышеприведенных уравнениях определялись следующим образом: при титровании тартра- том калия натрия $C_{\text{Na}^+} = C_{\text{K}^+} = C_{\text{Tar}}$, при титровании гидротартра- том натрия $C_{\text{Na}^+} = C_{\text{Tar}}$, $C_{\text{K}^+} = 0$, при титровании гидрофталатом калия $C_{\text{K}^+} = C_{\text{Phthal}}$.

Сначала решали систему уравнений в отсутствие осадка. На основе полученных концентраций проверяли условие образования осадка:

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^{2-}] > \text{ПР}_{\text{CuL}} / \gamma_2^2.$$

Если оно выполнялось, первоначальное решение отбрасывали и решали систему с добавлением уравнения произведения растворимости и с соответствующими условиями материального баланса. В результате получали концентрации всех частиц, включенных в расчет, в том числе ионов Cu^{2+} , а также число молей осадка, если он образовывался. Эти действия выполняли для каждой точки кривой титрования.

ЭДС гальванического элемента определяли с учетом того, что на медном электроде устанавливается равновесие $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ [11], причем концентрация ионов Cu^{2+} может либо быть свободно варьируемой переменной, либо определяться равновесиями с участием других ионов. Находили разность между потенциалами медного электрода в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с добавлением варьируемого объема титранта ($V_L = 1 - 25$ мл) и того же электрода в растворе без прибавления титранта ($V_L = 0$). Разность выражается формулой:

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot \gamma_2}{C_{\text{Cu}}^\circ \cdot \gamma_{2,0}}.$$

Концентрацию ионов Cu^{2+} и коэффициенты активности брали из результатов расчета равновесного состава титруемого раствора. Теоретическую ЭДС гальванического элемента при различных значениях V_L вычисляли по формуле:

$$E_{\text{расч}} = E_0 + \Delta E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot \gamma_2}{C_{\text{Cu}}^\circ \cdot \gamma_{2,0}},$$

где E_0 — экспериментальное значение ЭДС в начальном растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ без прибавления титранта. Вычисления осуществляли для $V_L = 1 - 25$ мл с шагом 1 мл и таким образом получали расчетную кривую титрования.

В присутствии осадка дикарбоксилата меди расчетные величины активности ионов Cu^{2+} и ЭДС элемента являются функциями от значения произведения растворимости: $E_{\text{расч}} = E_{\text{расч}}(\text{ПР})$. Если используемое в расчетах значение ПР является истинным, то при условии идеальной точности экспериментальных данных экспериментальные и расчетные ЭДС должны быть равны друг другу: $E_{\text{эксп}} = E_{\text{расч}}$. Если величина ПР не совпадает с истинным значением, то $E_{\text{эксп}}$ и $E_{\text{расч}}$ различаются. Из этого следует, что оценку истинного значения произведения

растворимости можно найти из условия минимума функционала расхождения между расчетной и экспериментальной кривыми титрования:

$$\Phi(PP) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [E_{\text{эксп},i} - E_{\text{расч},i}(PP)]^2 \rightarrow \min. \quad (2)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При титровании раствора меди (II) (исходный состав 0.05 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0.001 М HNO_3) раствором 0.25 М *o*-гидрофталата калия осадок не выпадает. Это согласуется с литературными данными [12, 13] о растворимости *орто*-фталата меди (II) в воде. При этом экспериментальная кривая титрования хорошо соответствует расчетной, полученной на основе справочных данных о константах устойчивости растворимых фталатных комплексов меди и без учета возможности образования осадка (рис. 1). Это подтверждает правильность нашего метода расчета кривой потенциометрического титрования.

В системе Cu^{2+} – оксалат осадок оксалата меди (II) образуется даже в сильноокислой среде, при титровании раствора 0.05 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + HNO_3 раствором 0.1 М щавелевой кислоты. Это свидетельствует о малой величине произведения растворимости CuC_2O_4 . В предшествующих работах [14, 15] достоверно установлено, что осажденный оксалат меди, образующийся при взаимодействии растворов солей меди (II) с щавелевой кислотой или оксалатами, не содержит кристаллизационной воды.

На рис. 2 показан пример экспериментальной кривой титрования вместе с соответствующими расчетными кривыми для разных значений $\text{PP}_{\text{CuC}_2\text{O}_4}$. Для условий титрования, указанных на рис. 2, был построен функционал (2) (рис. 3). Его минимум достигается при $\lg_{10} \text{PP}_{\text{CuC}_2\text{O}_4} = -10.05$; таким образом, эта величина является оптимальной оценкой $\lg_{10} \text{PP}_{\text{CuC}_2\text{O}_4}$ на основе данных рис. 2. Значения произведения растворимости оксалата меди, найденные аналогичным образом из других экспериментов, представлены в табл. 2.

По данным табл. 2, среднее значение $\lg_{10} \text{PP}_{\text{CuC}_2\text{O}_4} = -10.2 \pm 0.3$ (21 – 22 °С). Оно хорошо согласуется с величинами $\lg_{10} \text{PP}_{\text{CuC}_2\text{O}_4} = -10 \pm 1$ [16], -9.35 ± 0.25 [17] (298 К), вычисленными

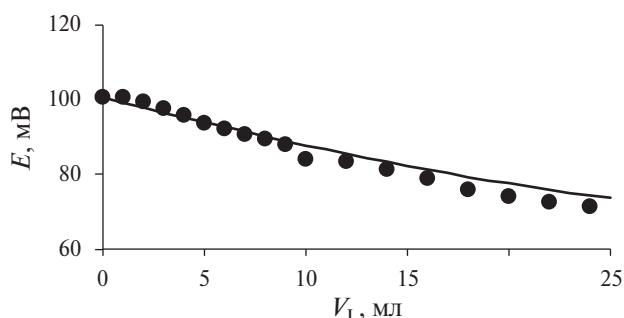


Рис. 1. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) кривые титрования 30 мл раствора 0.05 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0.001 М HNO_3 раствором 0.25 М гидрофталата калия.

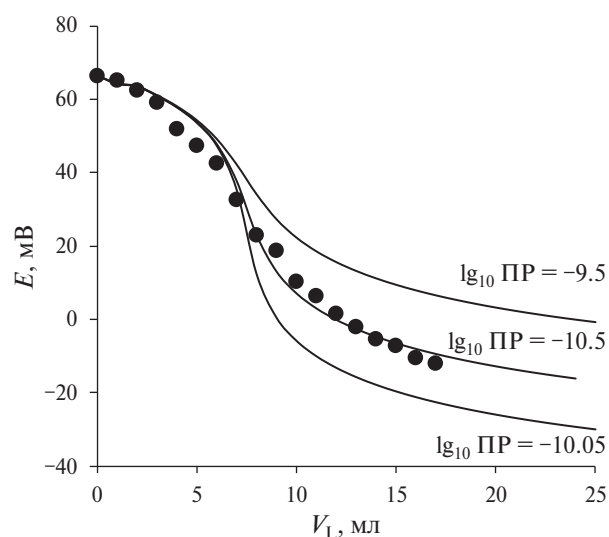


Рис. 2. Пример экспериментальной и расчетных кривых титрования при различных значениях PP в системе Cu^{2+} – оксалат. Условия эксперимента: 30 мл раствора 0.025 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0.1 М HNO_3 титруют раствором 0.1 М щавелевой кислоты.

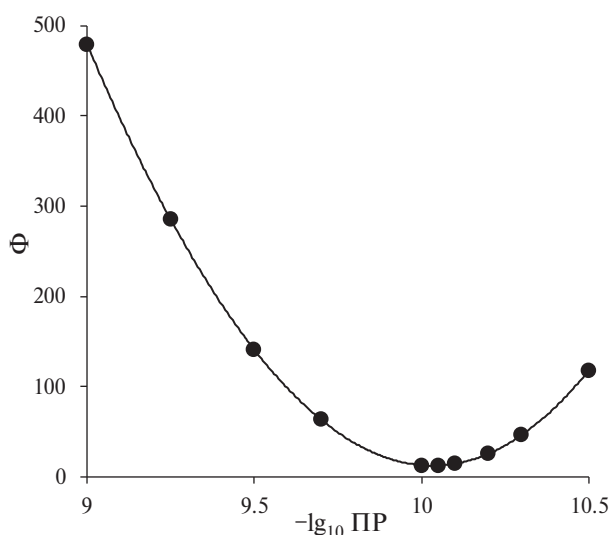
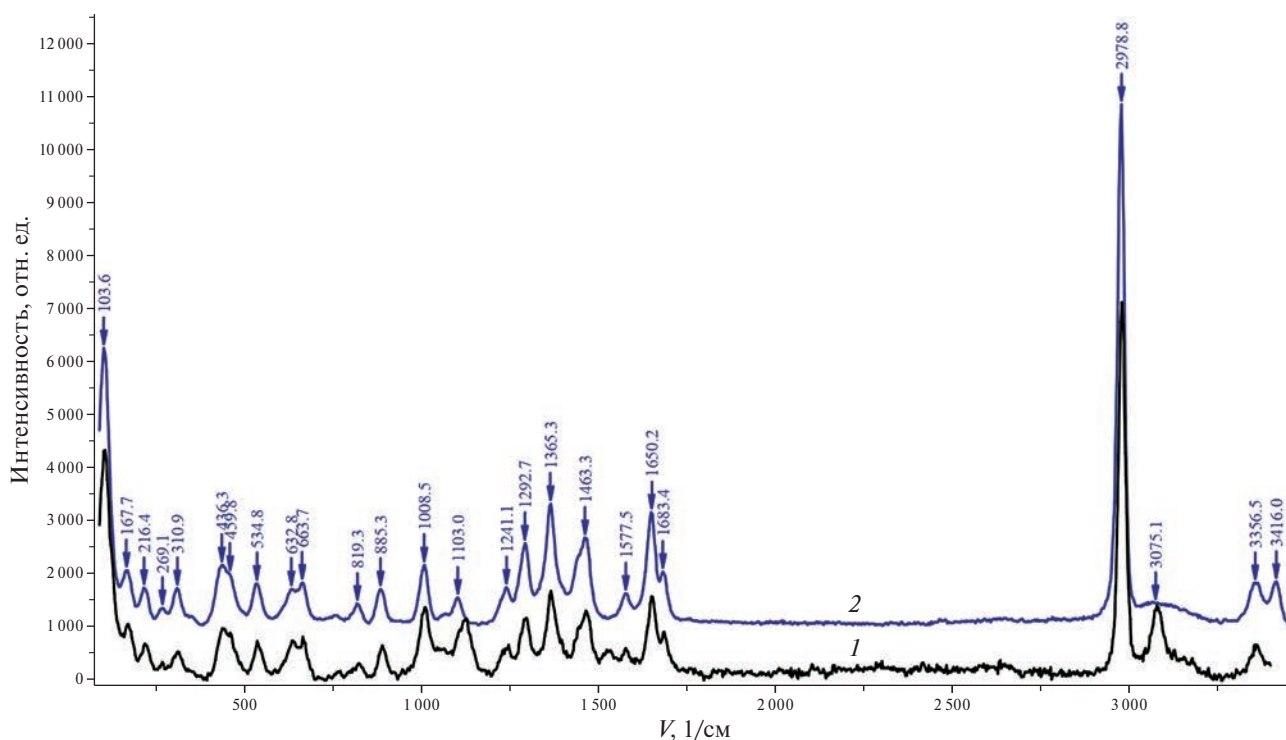


Рис. 3. Зависимость функционала расхождения расчетных и экспериментальных данных (2) от значения $\lg_{10} \text{PP}_{\text{CuC}_2\text{O}_4}$ в системе Cu^{2+} – оксалат. Условия эксперимента те же, что указаны в подписи к рис. 2.

Таблица 2. Условия титрования в системе Cu^{2+} – оксалат и найденные значения $\lg_{10} \text{ПР}_{\text{CuC}_2\text{O}_4}$

V°_{Cu} , мл	C°_{Cu} , М	$C^\circ_{\text{HNO}_3}$, М	$C^\circ_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$, М	$-\lg_{10} \text{ПР}_{\text{CuC}_2\text{O}_4}$ при $\Phi = \Phi_{\min}$
30	0.025	0.1	0.1	10.05
30	0.025	0.5	0.1	10.0
30	0.025	0.19	0.1	10.5
30	0.025	0.33	0.1	10.5
30	0.025	0.67	0.1	10.0
30	0.025	0	0.1	10.4

**Рис. 4.** Спектры комбинационного рассеяния осадков в системе Cu^{2+} – тарtrat, полученных при взаимодействии растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и тарtrата калия натрия (спектр 1) или гидротарtrата натрия (спектр 2); подробнее см. в тексте.

из справочных значений энергии Гиббса реакции растворения – ионизации $\text{CuC}_2\text{O}_4(\text{тв.}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{ж.}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{ж.})$, а также с результатом $\lg_{10} \text{ПР}_{\text{CuC}_2\text{O}_4} = -10.6 \pm 0.4$ нашей предшествующей работы [14] (298 К). В отличие от настоящего исследования, в статье [14] в качестве титранта использовался раствор оксалата калия. Обработка результатов выполнялась на основе представления медного электрода как электрода 1-го рода до точки эквивалентности и 2-го рода после нее, комплексообразование учитывалось с помощью эмпирических поправок.

В оригинальной [18, 19] и справочной [20] литературе можно найти значения $\lg_{10} \text{ПР}_{\text{CuC}_2\text{O}_4} =$

-7.5 , -7.9 , которые, по нашему мнению, являются неправильными. Действительно, в статье [19] для расчета ПР используются значения ЭДС в окрестности точки эквивалентности, где при малой концентрации потенциал-определяющих ионов ЭДС определяется побочными электродными реакциями и не учитывается комплексообразование. В статье [18] методика нахождения ПР не описана, в справочнике [20] источник информации не указан. Согласие нашего значения $\text{ПР}_{\text{CuC}_2\text{O}_4}$ с надежными литературными данными [14, 16, 17] подтверждает правильность метода определения произведения растворимости, описанного в настоящей работе.

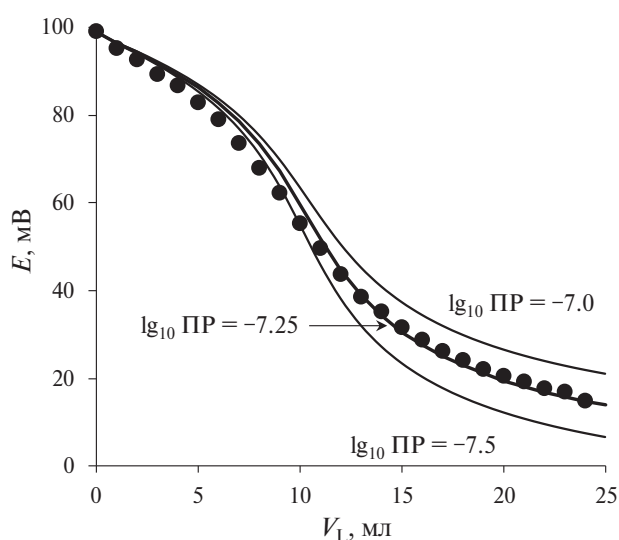
Таблица 3. Условия титрования в системе Cu^{2+} – тартрат и найденные значения $\lg_{10} \text{PP}_{\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$

V_{Cu}° , мл	C_{Cu}° , М	$C_{\text{HNO}_3}^{\circ}$, М	C_{Tar}° , М	$-\lg_{10} \text{PP}$ при $\Phi = \Phi_{\min}$
30	0.067	0.0003	0.4 ($\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$)	7.25
30	0.067	0.0003	0.4 ($\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$)	7.25
30	0.05	0.0002	0.3 ($\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$)	7.25
30	0.033	0.0001	0.2 ($\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$)	7.0
30	0.067	0.0003	0.4 ($\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$)	7.25
30	0.083	0	0.5 ($\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_6$)	7.35
31	0.026	0.008	0.12 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)	7.5
31	0.027	0.008	0.12 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)	7.25

В системе Cu^{2+} – тартрат в сильноокислой среде осадок не выпадает. Поэтому в качестве титрантов использовали растворы тартрата калия натрия или гидротартрата натрия. В наших экспериментах осадок выпадал при $\text{pH} > 1.8$, а вообще величина pH при титровании не превышала 3.8, что исключало соосаждение гидроксида меди [21].

На рис. 4 показаны спектры КР осадков, образующихся при взаимодействии растворов 0.026 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0.008 М HNO_3 и 0.12 М тартрата калия натрия (1), а также растворов 0.067 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0.0003 М HNO_3 и 0.4 М гидротартрата натрия (2). Из литературы [22, 23] известно, что при взаимодействии растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и тартрата калия натрия выпадает осадок тригидрата тартрата меди $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; таким образом, спектр (1) отвечает этому соединению. Характерные сигналы в области $3100\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ в спектре (1) отвечают валентным колебаниям О–Н в кристаллизационной воде [24], что подтверждает образование кристаллогидрата. Спектр (2) практически идентичен спектру (1), следовательно, при взаимодействии растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и гидротартрата натрия также образуется $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 5 показаны примеры экспериментальной и расчетных кривых титрования в системе Cu^{2+} – тартрат для одних и тех же условий эксперимента; по данным рис. 5, оптимальная величина $\lg_{10} \text{PP}_{\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = -7.25$. Значения произведения растворимости тригидрата тартрата меди, определенные методом минимизации функционала (2) на основе всех экспери-

**Рис. 5.** Пример экспериментальной и расчетных кривых титрования при различных значениях PP в системе Cu^{2+} – тартрат. Условия эксперимента: 30 мл раствора 0.05 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 0.0002 М HNO_3 титруют раствором 0.3 М гидротартрата Na.

ментов в системе Cu^{2+} – тартрат, представлены в табл. 3. На основе табл. 3 средняя величина $\lg_{10} \text{PP}_{\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = -7.26 \pm 0.12$ (21–22 °С). Следует отметить, что это значение относится к соли природного правовращающего стереоизомера винной кислоты.

Согласно доступной нам информации, в литературе до сих пор не было приведено корректных данных о произведении растворимости тартрата меди (II) (на основе правовращающего стереоизомера). В работе [25] получена оценка произведения растворимости тартрата меди $\lg_{10} \text{PP} = -3.2$ (24 °С), но этот

результат — ошибочный, поскольку при его расчете концентрация ионов Cu^{2+} принималась равной общей концентрации Cu в насыщенном растворе тартрата меди. В действительности в подобных растворах значительная доля меди существует в виде различных тартратных комплексов, а не «свободного» иона Cu^{2+} (данная работа; [10]). В справочнике [26] для тартрата меди приводится значение $\lg_{10} \text{PR} = -3.4$ (20°C), источник данных не указан. В работе [27] по данным протонной магнитной релаксации найдена величина $\lg_{10} \text{PR} = -6.9$ (25°C) для тартрата меди, образованного *dl*-винной кислотой. Следует отметить, что в работах [25, 27] не указано содержание в осажденном тартрате меди кристаллизационной воды.

Тщательное и до сих пор актуальное исследование растворимости тартрата меди (II) в зависимости от температуры предпринято в работе [28]. При температуре менее 55°C твердая фаза представляет собой тригидрат $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; общее содержание меди в насыщенном растворе составляет 2.0×10^{-3} М при 20°C , 3.3×10^{-3} М при 25°C [28]. Однако напрямую рассчитать величину произведения растворимости из данных [28] нельзя, так как действительные концентрации ионов Cu^{2+} и Tar^{2-} могут быть существенно меньше общей концентрации меди вследствие комплексообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе предложен метод определения произведения растворимости солей меди (II) с дикарбоновыми кислотами, основанный на сравнении расчетных и экспериментальных кривых осадительного потенциометрического титрования с медным индикаторным электродом. Вычисление расчетной кривой основывается на оценке действительной концентрации ионов Cu^{2+} в титруемом растворе с учетом не только процесса образования осадка, но и комплексообразования и кислотно-основных равновесий. Произведение растворимости является параметром расчетной кривой, а оценку его истинного значения находят из условия минимизации функционала расхождения между экспериментальной и расчетными кривыми титрования. Выполнено потенциометрическое титрование растворов солей Cu^{2+} растворами щавелевой кислоты, тартрата К Na, гидротартрата Na, гидрофталата К.

Обнаружено образование осадков оксалата (безводная соль) и тригидрата тартрата меди (II). В системе Cu^{2+} — фталат осадок не образуется. Определены достоверные значения произведения растворимости оксалата и тартрата меди (II).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ», с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nernst W.* // Z. Phys. Chem. 1889. В. 4U. № 1. Р. 372.
2. *Капустинский А.Ф.* // Журн. прикл. химии. 1943. Т. 16. № 2. С. 50.
3. *Коробов М.В.* Производство активностей / В кн.: Химическая энциклопедия. Т. 4. М.: Большая российская энциклопедия, 1995. С. 98.
4. *Физическая химия.* Теоретическое и практическое руководство / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1987. С. 633–636, 660–661.
5. *Maple 2022* (computer program). Waterloo, Ontario: Maplesoft, a division of Waterloo Maple Inc., 2022.
6. *Davies C.W.* // J. Chem. Soc. 1938. Р. 2093.
7. *Батлер Д.Н.* Ионные равновесия. Пер. с англ. Л.: Химия, 1973. С. 373.
8. *Булатов М.И.* Расчеты равновесий в аналитической химии. Л.: Химия, 1984. С. 11.
9. *Smith R.M., Martell A.E.* Critical Stability Constants. V. 6. Second Supplement. Boston, MA: Springer US, 1989.
10. *Hörner T.G., Klüfers P.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. V. 2016. № 12. Р. 1798.
11. *Martynov L.Y., Naumova O.A., Zaytsev N.K., Lovchinovsky I.Y.* // Fine Chemical Technologies. 2016. V. 11. № 5. Р. 26.
12. *Prout C.K., Carruthers J.R., Rossotti F.J.C.* // J. Chem. Soc. A. 1971. Р. 3350.
13. *Ekeley J.B., Mattison I.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1930. V. 52. № 7. Р. 3003.
14. *Levanov A.V., Isaikina O.Y., Lunin V.V.* // Chem. Eng. Comm. 2021. V. 208. № 10. Р. 1385.
15. *Rahimi-Nasrabadi M., Pourmortazavi S.M., Davoudi-Dehaghani A.A. et al.* // CrystEngComm. 2013. V. 15. № 20. Р. 4077.

16. *Иорш В.С., Юнгман В.С.* База данных «Термические константы веществ» (рабочая версия 2). <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>. Дата доступа 27.05.2019.
17. *Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. et al.* The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. Washington D.C.: National Bureau of Standards, 1982.
18. *Щиголь М.Б.* // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10. № 9. С. 2097.
19. *Grabowski L.E., Goode S.R.* // J. Chem. Ed. 2017. V. 94. № 5. P. 636.
20. *Справочник химика. Т. 3 / Под ред. Б.П. Никольского. М.-Л.: Химия, 1965. С. 231.*
21. *Пятницкий И.В.* // Успехи химии. 1963. Т. 32. № 1. С. 93.
22. *Kirschner S., Kiesling R.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 16. P. 4174.
23. *Biniha M.P., Pradyumnan P.P.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2013. V. 114. № 2. P. 665.
24. *Liu D., Ullman F.G.* // J. Raman Spectroscopy. 1991. V. 22. № 9. P. 525.
25. *Thomsen M.W.* // J. Chem. Ed. 1992. V. 69. № 4. P. 328.
26. *Lange's Handbook Of Chemistry / Ed. J.A. Dean.* New York: McGraw-Hill, 1985.
27. *Сальников Ю.И., Соловский А.А.* // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 12. С. 3198.
28. *Cantoni M.H., Zachoder F.* // Bull. Soc. Chim. Paris. 1905. V. 33. P. 747.

УДК 669.45.018.8.24/884

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА СВИНЦА С СУРЬМОЙ SSu_3 , МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛИТИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

© 2024 г. Ш.Ш. Окилов^{а, *}, И.Н. Ганиев^а, Дж.Х. Джайлоев^а, Н.М. Муллоева^а

^а Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана, 734063, Душанбе, Республика Таджикистан

*E-mail: Okilov70070@mail.ru

Поступила в редакцию 19.06.2023

После доработки 11.07.2023

Принята к публикации 17.07.2023

Изучен процесс окисления свинцового сплава SSu_3 с литием на воздухе в изотермических условиях термогравиметрическим методом с непрерывной фиксацией массы образца, в течение часа при температурах 473, 523 и 573 К. На основании экспериментальных данных построены кинетические кривые окисления сплава SSu_3 с литием, по которым определены зависимости увеличения удельной массы от количества легирующей добавки и температуры. По результатам исследований установлено, что добавка лития до 1.0 мас.% увеличивает скорость окисления свинцового сплава, что сопровождается уменьшением величины кажущейся энергии активации процесса окисления. Построены квадратичные кинетические кривые окисления сплавов. Установлен механизм окисления сплавов. Показано, что процесс окисления сплавов в изученном температурном интервале 473–573 К подчиняется гиперболической зависимости $y = kx^n$, где $n = 1 - 4$.

Ключевые слова: свинцовый сплав SSu_3 , литий, термогравиметрический метод, кинетика окисления, истинная скорость окисления, кажущаяся энергия активации.

DOI: 10.31857/S0044453724030074, EDN: QPXMJC

ВВЕДЕНИЕ

Решение многих задач современной техники связано с использованием материалов, обладающих высоким сопротивлением окислению. Изучение взаимодействия кислорода с металлами и сплавами приобрело большое значение в связи с широким их применением в различных областях науки и техника. В литературе нет сведений о жаростойкости свинцовых сплавов, легированных литием.

Свинец и его сплавы являются пятым наиболее используемым металлом в мире. Наиболее важными областями применения свинца и свинцовых сплавов являются свинцово-кислотные аккумуляторные батареи (в решетчатых пластинах, стойках и соединительных лентах), боеприпасы, оболочка кабелей и строительные материалы (такие как листы, трубы, припой и т.д.). Другими важными областями их применения

являются противовесы, аккумуляторные зажимы и другие литые изделия (подшипники, прокладки, литой металл и фольга) [1].

Свинец в различных формах и сочетаниях находит все более широкое применение в качестве материала для подавления звука и механических колебаний. Кроме того, во многих формах он важен как защита от рентгеновских лучей, а в атомной промышленности — от гамма-лучей. Кроме того, свинец используется в качестве легирующего элемента в стали и медных сплавах для улучшения обрабатываемости и других характеристик, а также в легкоплавких сплавах для спринклеров систем пожаротушения [2–4].

Сплавы на основе свинца весьма перспективны для создания новых материалов. Для эффективной работы таких материалов при высоких температурах необходимо знать кинетические

параметры окисления, которые позволяют определить для каждого сплава наиболее оптимальные температурные режимы. Такие сведения в литературе крайне ограничены [5, 6]. Имеются сведения о положительном влиянии щелочных металлов на коррозионную стойкость свинцовых баббитов [7–9]. Также сообщается о повышении коррозионной стойкости свинца и его сплавов путем легирования литием [10, 11]. В нашей работе [12] сообщалось о повышении на 20% анодной устойчивости исходного сплава SSu_3 при его легировании литием.

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния добавки лития на кинетику окисления сплава свинца с сурьмой (SSu_3) в твердом состоянии. Для решения поставленной задачи применяли метод термогравиметрии с непрерывным взвешиванием образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику окисления сплавов исследовали в неизотермических условиях в атмосфере воздуха по методике, описанной в работах [13–17]. Схема установки для исследования кинетики окисления сплавов приведена на рис. 1. Основные части установки – печь Таммана (1) и ее чехол из оксида алюминия (2). При проведении экспериментов чехол в верхней части закрывается водоохлаждаемыми крышками (7). Крышки имеют отверстия для газопроводящей трубки (3), тигля (4) для образцов из сплавов и термопары (5). Образец подвешивается на платиновой нити (6) к пружине. Пружина (12) изготовлена из молибденовой проволоки. Пружину калибруют предварительно и вводят в баллон из молибденового стекла (11) с притертой крышкой (14). Чехол с пружиной закрепляют на подставке (13), независимой от печи, для исключения вибрации и сотрясений. Для защиты весов от теплового излучения печи на нижнем конце баллона используют трон-холодильник (15).

По растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8 осуществляется фиксация изменения массы образца. В наших опытах применяли тигли из оксида алюминия диаметром 18–20 и высотой 25–26 мм. Перед опытом тигли прокачивали до постоянной массы при 1273–1473 К в окислительной среде 1.5 ч. Окисление сплавов в твердом состоянии проводили на воздухе при постоянных температурах 473, 523, 573 К.

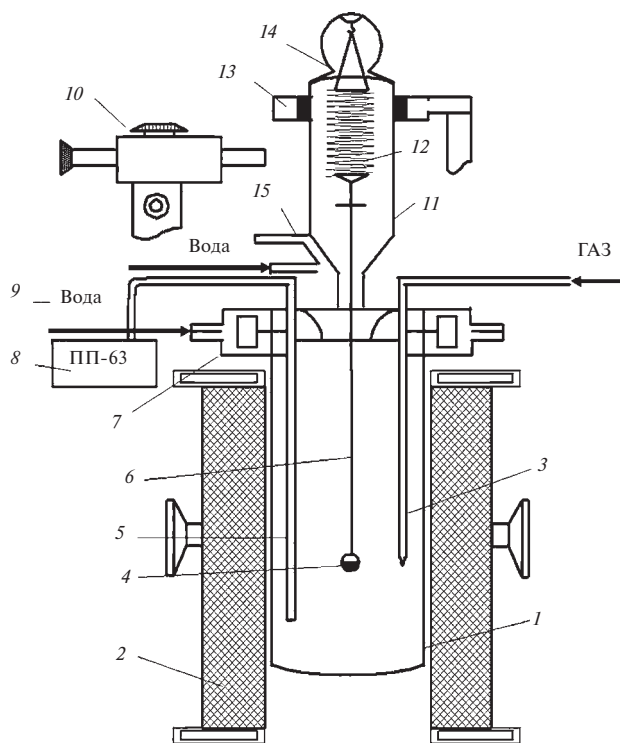


Рис. 1. Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов: 1 – печь Таммана, 2 – чехол из оксида алюминия, 3 – газопроводящая трубка, 4 – тигель, 5 – термопара, 6 – платиновая нить, 7 – водоохлаждаемая крышка, 8 – потенциометр, 9 – вода, 10 – катетометр, 11 – чехол из молибденового стекла, 12 – пружина из молибденовой проволоки, 13 – подставка, 14 – крышка, 15 – трон-холодильник.

Тигель с исследуемым образцом помещали в изотермическую зону печи. Разогрев металла выполняли в атмосфере воздуха. Подъем температуры проводили со скоростью 2–3 °С/мин. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точку отсчета и в течение нагрева контролировали изменение массы. При достижении заданного режима записывали новую точку отсчета.

Среднюю скорость окисления сплавов определяли по касательным, проведенным через большинство экспериментальных точек к кривым окисления сплавов.

Результаты термогравиметрического исследования кинетики окисления свинцового сплава SSu_3 , легированного литием, приведены в табл. 1. Установлено, что средняя скорость окисления исходного сплава увеличивается в зависимости от состава и температуры исследуемых сплавов в пределах концентрации

Таблица 1. Кинетические параметры процесса окисления сплава ССu3 с литием в твердом состоянии

[Li], мас.%	T, К	$K \times 10^4$, кг м ⁻² с ⁻¹	Q, кДж/моль
0.0	473	2.50	38.32
	523	2.77	
	573	3.25	
0.05	473	2.53	37.01
	523	2.80	
	573	3.28	
0.1	473	2.57	35.50
	523	2.85	
	573	3.32	
0.5	473	2.61	32.90
	523	2.89	
	573	3.36	
1.0	473	2.65	30.10
	523	2.94	
	573	3.40	

Обозначения: [Li] – содержание лития в сплаве, T – температура окисления, K – средняя скорость окисления, Q – кажущаяся энергия активации окисления, g/s – удельный прирост массы образцов.

добавки 0.05–1.0 мас.% лития. Так, средняя скорость окисления исходного сплава в интервале температур 473–573 К имеет величину 2.50×10^{-4} – 3.25×10^{-4} кг м⁻² с⁻¹, а для сплава с добавкой 1.0 мас.% лития достигает величины 2.65×10^{-4} – 3.40×10^{-4} кг м⁻² с⁻¹ при тех же температурах. Эффективная энергия активации процесса окисления выше указанных сплавов при этом уменьшается соответственно от 38.32 до 30.10 кДж/моль. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов определяются структурой образующихся оксидных пленок. Если образующаяся на образцах оксидная пленка рыхлая, то процесс переноса кислорода через нее облегчается и соответственно увеличивается скорость окисления. Образование плотной пленки затрудняет транспорт кислорода через нее, что приводит к понижению скорости процесса.

В качестве примера на рис. 2 приведены кинетические кривые окисления, характеризующие изменение массы во времени для свинцового сплава ССu3, содержащего 0.05 – 1.0 мас.% лития, при температурах 473, 523 и 573 К. Процесс окисления протекает с диффузионными затруднениями и заканчивается на 15–20-й минутах.

Таблица 2. Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплава ССu3 с литием в твердом состоянии

[Li], мас.%	T, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	R ²
0.0	473	$y = -0.6 \times 10^{-4}x^4 + 0.7 \times 10^{-3}x^3 - 0.045x^2 + 1.2074x$	0.977
	523	$y = -0.6 \times 10^{-6}x^4 + 0.1 \times 10^{-3}x^3 - 0.0596x^2 + 1.4699x$	0.988
	573	$y = -0.6 \times 10^{-9}x^4 + 1.5 \times 10^{-3}x^3 - 0.0792x^2 + 1.7884x$	0.995
0.05	473	$y = -0.6 \times 10^{-3}x^4 + 0.6 \times 10^{-3}x^3 - 0.042x^2 + 1.1729x$	0.975
	523	$y = -0.6 \times 10^{-6}x^4 + 0.1 \times 10^{-3}x^3 - 0.0607x^2 + 1.5215x$	0.984
	573	$y = -0.5 \times 10^{-1}x^4 + 1.5 \times 10^{-3}x^3 - 0.0843x^2 + 1.9264x$	0.993
0.1	473	$y = -0.6 \times 10^{-3}x^4 + 0.7 \times 10^{-3}x^3 - 0.0442x^2 + 1.2303x$	0.974
	523	$y = -0.6 \times 10^{-7}x^4 + 1.1 \times 10^{-3}x^3 - 0.0648x^2 + 1.6015x$	0.985
	573	$y = -0.5 \times 10^{-1}x^4 + 1.6 \times 10^{-3}x^3 - 0.0884x^2 + 2.0065x$	0.994
0.5	473	$y = -0.6 \times 10^{-4}x^4 + 0.7 \times 10^{-3}x^3 - 0.0466x^2 + 1.2915x$	0.972
	523	$y = -0.6 \times 10^{-7}x^4 + 1.2 \times 10^{-3}x^3 - 0.0678x^2 + 1.6689x$	0.984
	573	$y = -0.5 \times 10^{-1}x^4 + 1.8 \times 10^{-3}x^3 - 0.0953x^2 + 2.1208x$	0.993
1.0	473	$y = -0.6 \times 10^{-4}x^4 + 0.7 \times 10^{-3}x^3 - 0.0486x^2 + 1.3453x$	0.971
	523	$y = -0.6 \times 10^{-8}x^4 + 1.2 \times 10^{-3}x^3 - 0.0722x^2 + 1.7506x$	0.984
	573	$y = -0.5 \times 10^{-1}x^4 + 1.9 \times 10^{-3}x^3 - 0.0991x^2 + 2.1944x$	0.993

Обозначения: R² – коэффициент регрессии, y – удельный привес массы образцов, кг/м²; x – время окисления образцов, мин.

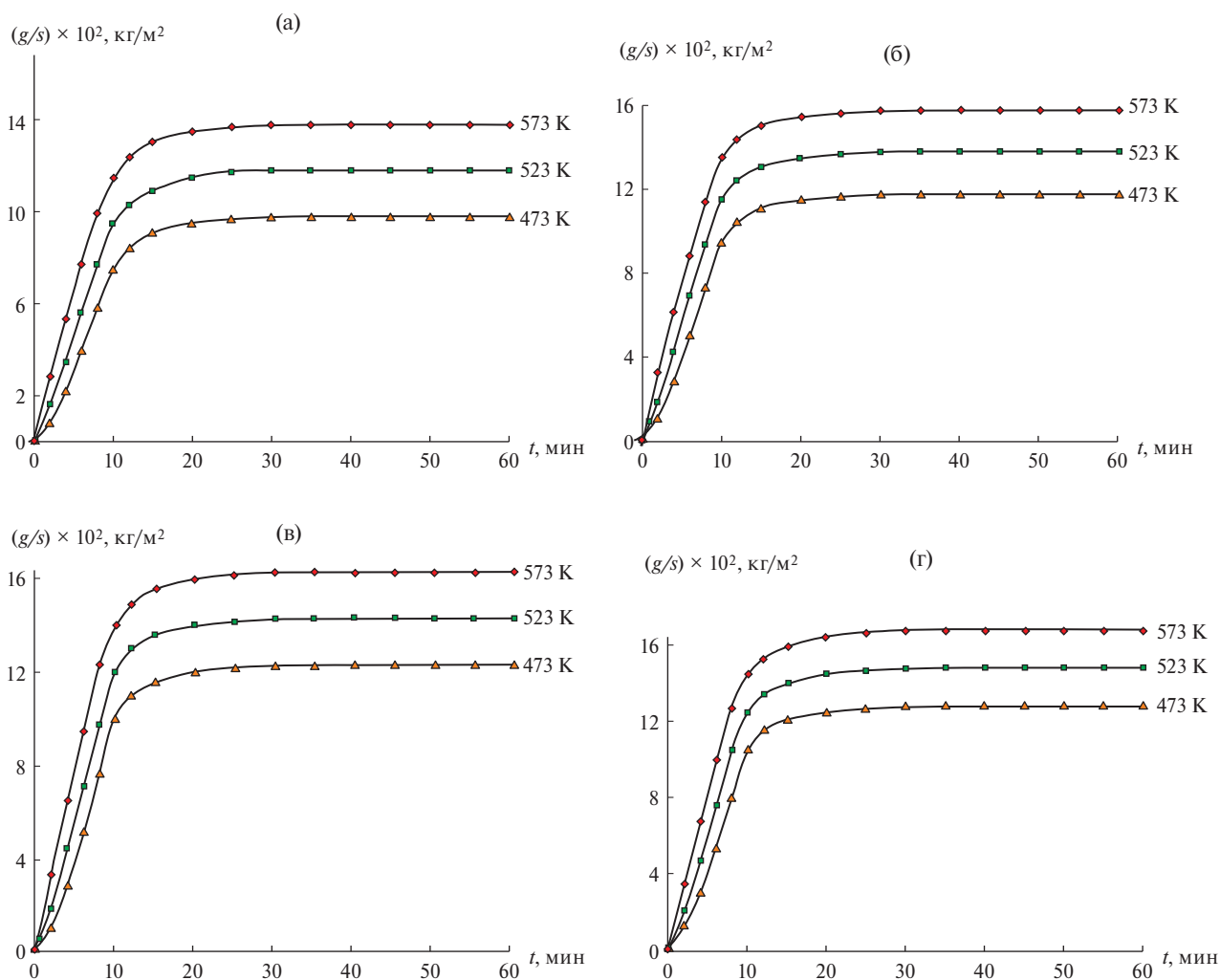


Рис. 2. Кинетические кривые окисления сплава ССуЗ (а) с литием: 0.1 (б), 0.5 (в), 1.0 мас. % (г).

Квадратичные кинетические кривые окисления сплава ССуЗ с литием (0.05–1.0 мас. %) представлены на рис. 3.

Результаты математической обработки квадратичных кинетических кривых окисления сплавов в координатах $(g/s)^2-t$ обобщены в табл. 2. Полиномы кривых окисления сплавов свидетельствуют, что процесс окисления описывается гиперболическим уравнением $y = kx^n$, где значение $n = 1 - 4$.

Изохроны окисления сплавов, соответствующих температурам 473 К и 573 К, приведены на рис. 4. Отмечается тенденция роста скорости окисления исходного сплава по мере увеличения содержания лития до 1.0 мас. %, что сопровождается понижением кажущейся энергии активации процесса окисления.

На рис. 5 приведена зависимость $-\lg K - 1/T$ для сплава ССуЗ с литием. Видно, что в целом

в координатах $-\lg K - 1/T$ кривые имеют прямолинейный характер и линии, относящиеся к сплавам с литием, располагаются выше кривой для исходного сплава ССуЗ. По тангенсу угла наклона данных кривых определялось значение энергии активации сплавов.

Легированные литием сплавы характеризуются более высоким значением истинной скорости окисления по сравнению с исходным сплавом свинца с сурьмой ССуЗ. Этого и следует ожидать, так как суммарная скорость окисления складывается из целого ряда этапов, различных по своей природе. Можно проследить некоторые закономерности, характерные для окисления сплавов данной системы в твердом состоянии. Это прежде всего то, что с ростом температуры скорость окисления сплавов растет. Добавка лития уменьшает кажущуюся энергию активации процесса окисления

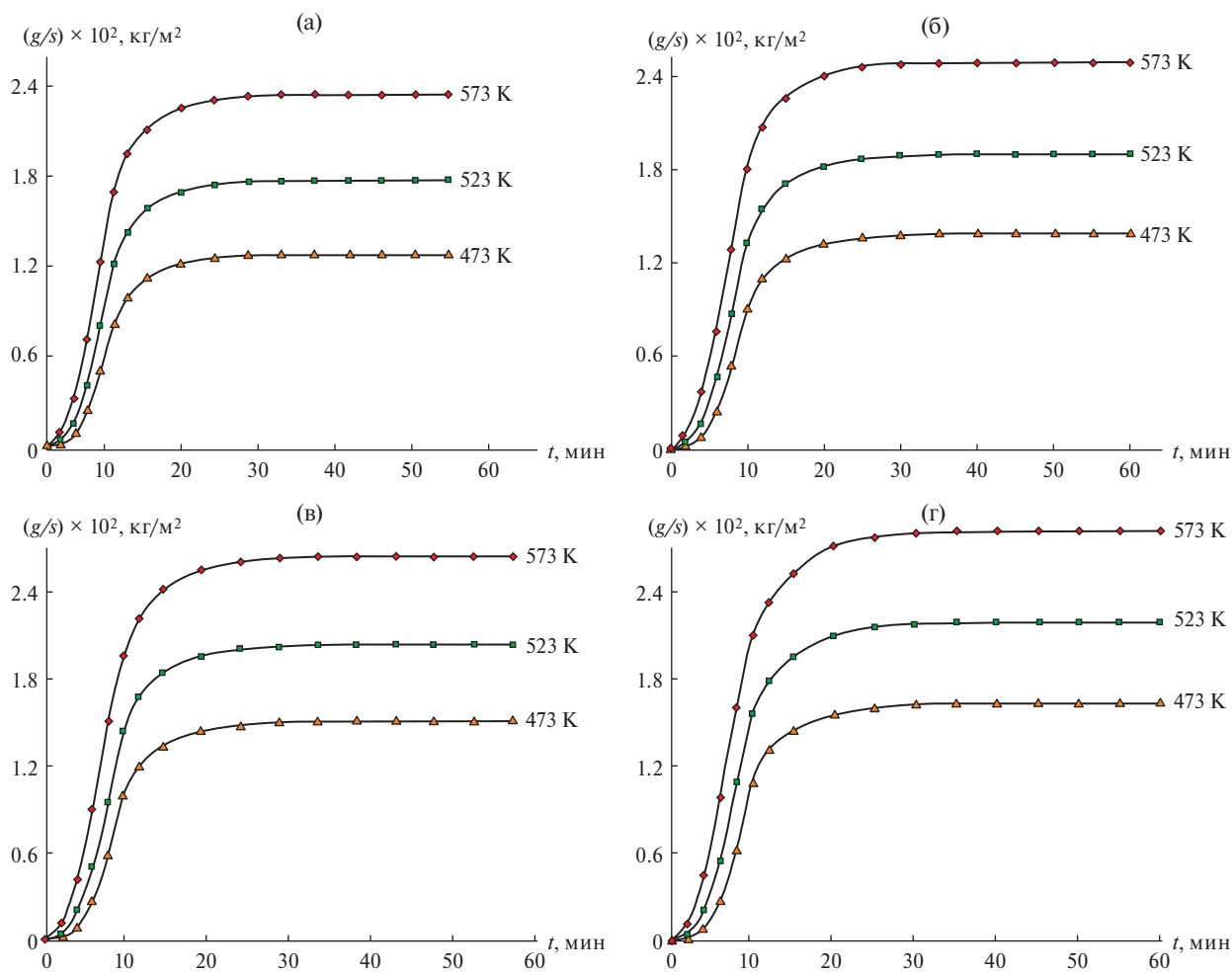


Рис. 3. Квадратичные кривые окисления сплава ССу3 (а) с литием: 0.1 (б), 0.5 (в), 1.0 мас.% (г).

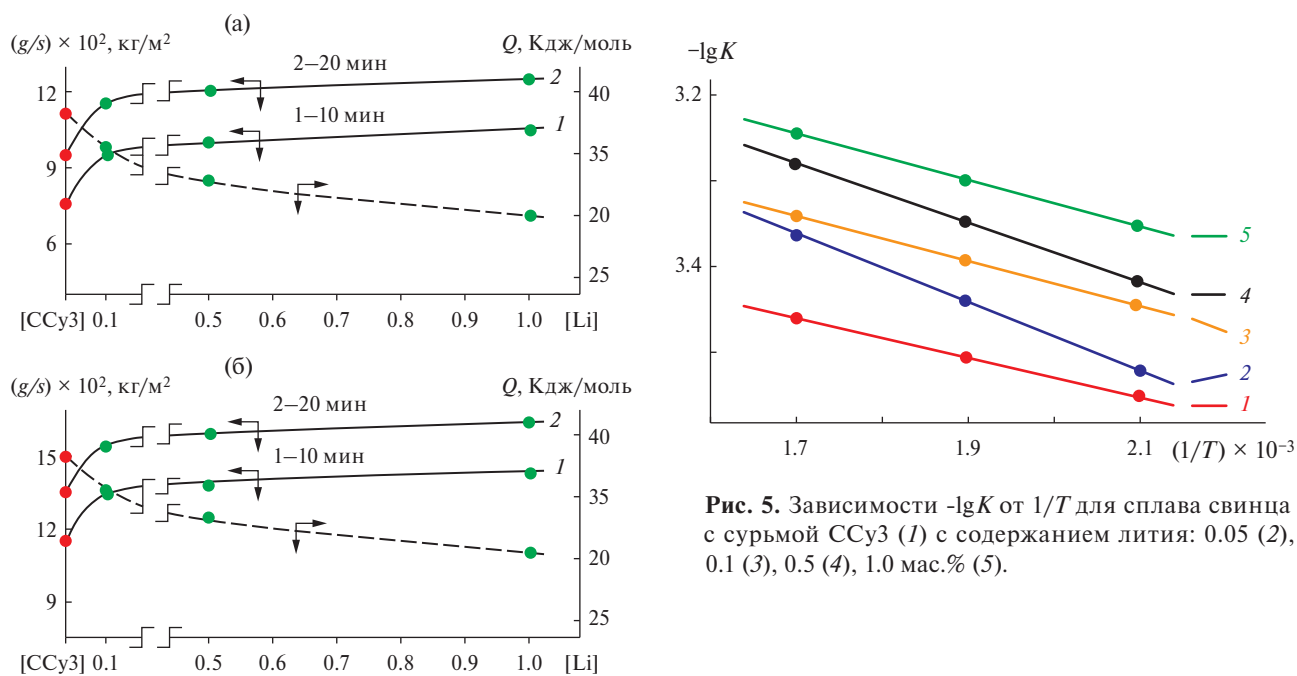


Рис. 4. Изохроны окисления сплава ССу3 с литием при 473 (а) и 573 К (б).

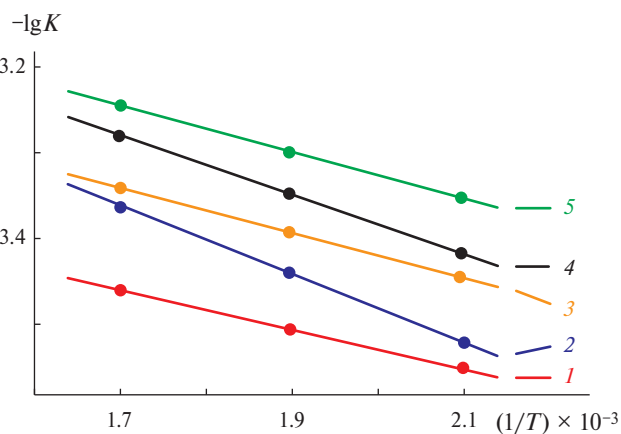


Рис. 5. Зависимости $-\lg K$ от $1/T$ для сплава свинца с сурьмой ССу3 (1) с содержанием лития: 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 мас.% (5).

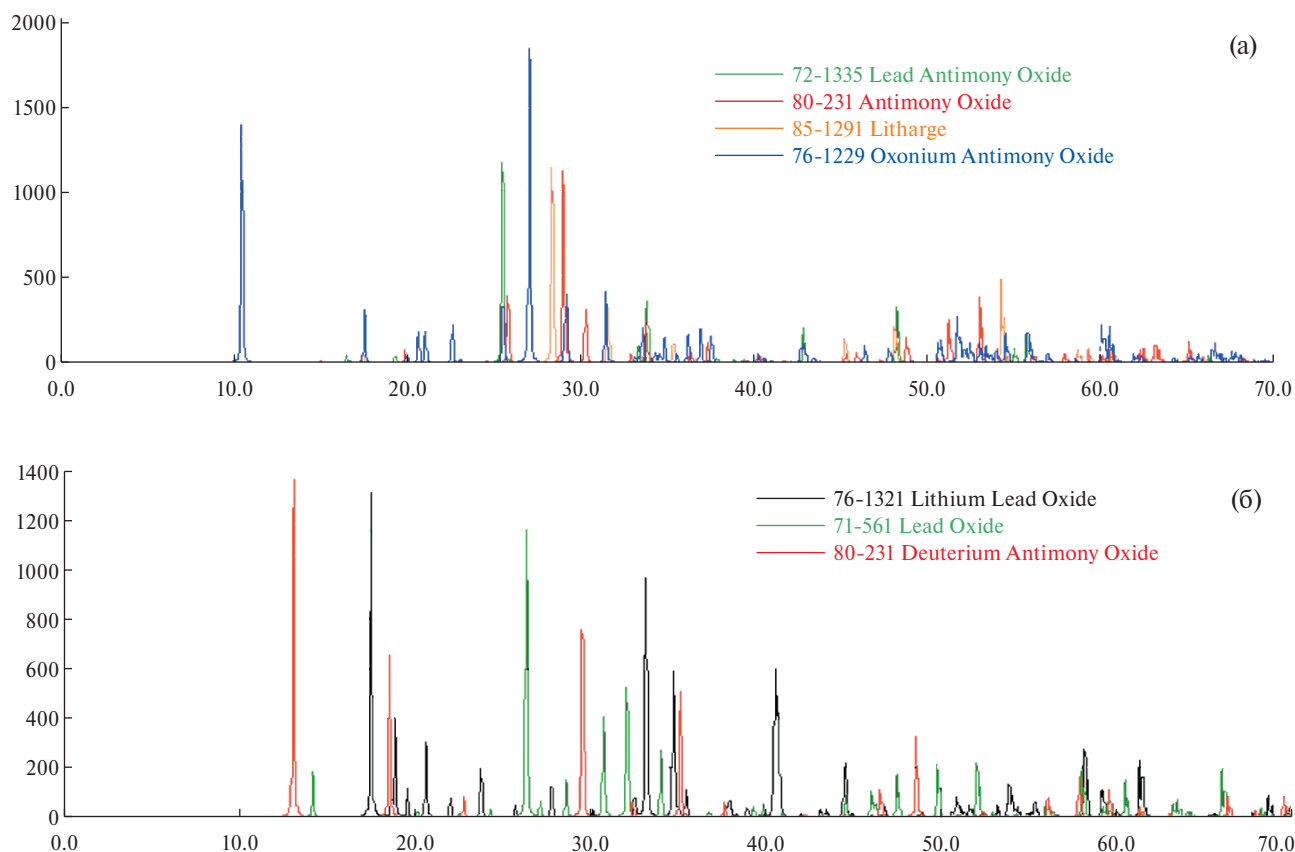


Рис. 6. Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава ССу3 (а) и сплава с 1.0 мас.% лития (б).

сплава ССу3 в твердом состоянии. Константы истинной скорости окисления при одинаковых температурах у сплава ССу3 с 0.05–1.0 мас.% литием несколько больше, чем у исходного сплава ССу3. В целом с повышением температуры и увеличением содержания лития в сплаве ССу3 скорость окисления сплавов повышается.

Методом рентгенофазового анализа на приборе ДРОН-3М исследованы продукты, образующиеся при окислении легированных литием свинцового сплава ССу3 (рис. 6). Видно, что продукты окисления исследованных сплавов на примере легированного литием 1 мас.% сплава состоят из оксидов Li_2PbO_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 . Оксиды, образующиеся на поверхности образцов из исходного сплава ССу3, состоят из следующих фаз: PbSb_2O_6 , Sb_2O_4 , PbO , Sb_5O_{13} .

Микроструктуры сплавов исследовали на микроскопе «Биомед-1». В качестве примера на рис. 7 представлены микроструктуры образцов до и после модифицирования литием. Видно, что добавки лития, особенно 0.1 мас.%,

значительно измельчают структурные составляющие исходного сплава ССу3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решение многих задач современной техники связано с использованием материалов, обладающих высоким сопротивлением окислению. В создании новых коррозионностойких материалов и улучшении коррозионных характеристик имеющихся материалов существенную роль играют процессы легирования. В связи с исключительной важностью сведений о поведении металлов и сплавов в окислительных средах необходимость в достаточно полной систематизации таких данных очевидна. В настоящей работе изложены экспериментальные результаты, относящиеся к поведению сплава свинца с сурьмой ССу3 в газовой атмосфере, при высоких температурах. Исследования влияния лития на окисляемость сплава ССу3 показывают, что легирующая добавка лития до 1.0 мас.% увеличивает окисление исходного сплава по механизму образования многокомпонентных оксидов типа шпинелей, которые не

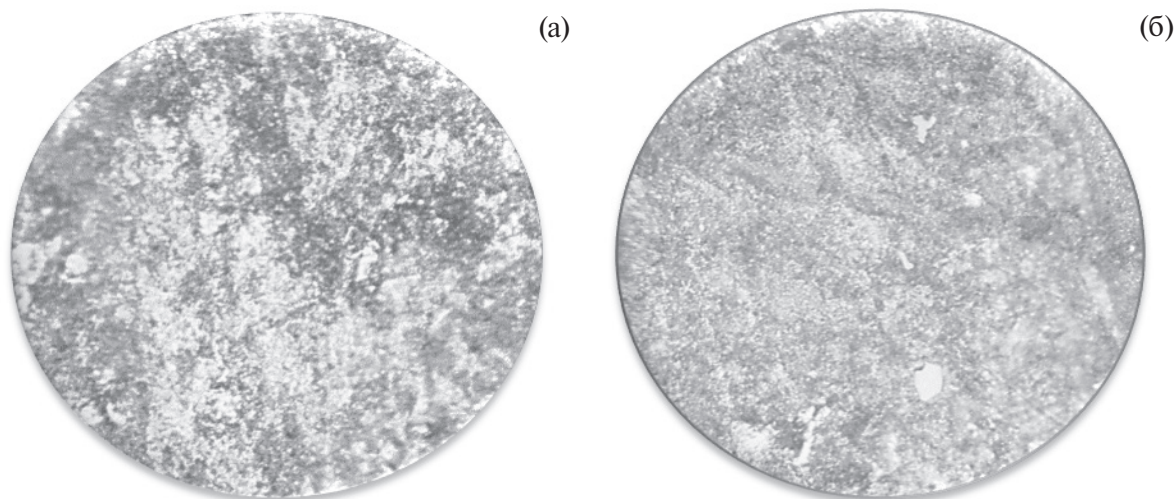


Рис. 7. Микроструктуры (х500) сплава ССу3 (а), содержащего 0.1 мас.% (б) лития.

обладают достаточными защитными свойствами. При условии, что небольшие концентрации лития в сплаве ССу3 приводят к незначительному росту окисления сплавов, такие соотношения можно считать целесообразными для работы изделий из этих сплавов при невысоких температурах.

Таким образом, методом термогравиметрии исследована зависимость скорости окисления сплава ССу3 от содержания лития и температуры. Показано, что скорость окисления сплава ССу3 с ростом температуры и концентрации лития увеличивается. Получены полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов, и с их помощью установлено, что окисление протекает по гиперболическому механизму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров В.М. Материаловедение и технология конструкционных материалов: Учеб. пособие. Ч. 1. Материаловедение. Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет, 2015. 327 с.
2. Лужникова Л.П. Материалы в машиностроении. Т. 1. Цветные металлы и сплавы. М., 1967. 287 с.
3. Кубашевский О.Я., Гопкинс Б.Э. Окисление металлов и сплавов. Пер. с англ. В.А. Алексеева. 2-е изд. М.: Металлургия, 1965. 428 с.
4. Зиновьев В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах: Справочник. М.: Металлургия, 1984. 200 с.
5. Лепинских Б.М., Кисилев В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 5. С. 51.
6. Талашманова Ю.С. Окисление жидких сплавов на основе кремния, германия, олова и свинца. Красноярск, 2007. 130 с.
7. Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К., Якубов У.Ш. // Вестн. Казанского гос. техн. ун-та им. А.Н. Туполева. 2022. Т. 78. № 1. С. 7.
8. Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К. // Ползуновский вестник. Алтайский гос. техн. университет им. И.И. Ползунова. 2022. № 1. С. 126.
9. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Calliari I. и др. // Металлы. 2018. № 1. С. 34.
10. Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды на основе свинца. Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1978. 316 с.
11. Ганиев И.Н., Муллоева Н.М., Эшов Б.Б., Махмадуллоев Х.А. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 10. С. 1568.
12. Ганиев И.Н., Окилов Ш.Ш., Муллоева Н.М. // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 3. С. 1.
13. Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 11. С. 1894.
14. Содикова С.С., Ганиев И.Н., Саидзода Р.Х. // Вестн. Санкт-Петербургского гос. ун-та технологии и дизайна. Сер. 1: Естественные и технические науки. 2022. № 3. С. 108.
15. Хакимов И.Б., Рахимов Ф.А., Ганиев И.Н., Обидов З.Р. // Изв. высш. учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. 2021. Т. 64. № 6. С. 35.
16. Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 2. С. 216.
17. Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Одиназода Х.О., Ходжаев Ф.К. // Металлы. 2023. № 2. С. 93.

УДК 66.081.32

КИНЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СОРБЦИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

© 2024 г. А.А. Царева^{а, *}, Т.Е. Литвинова^а, Д.И. Гапанюк^а, Л.С. Роде^а, М.Е. Полторацкая^а

^а Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: kudinovaancka@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.07.2023

После доработки 26.09.2023

Принята к публикации 29.09.2023

Изучена кинетика сорбции этанола на активированном нефтяном коксе с удельной площадью поверхности 1218 м²/г и гидроантраците (4.87 м²/г). Лимитирующей стадией сорбции для гидроантрацита является внешняя диффузия, коэффициент диффузии при 293 К равен 5.87×10^{-10} м²/с, толщина диффузионного слоя — 169 мкм. Для высокопористого активированного нефтяного кокса лимитирующая стадия меняется по мере протекания процесса сорбции. В первые 5 мин процесса скорость сорбции определяется внешним массопереносом, затем на участке от 5 до 15 мин как внешняя, так и внутренняя диффузия вносят значительный вклад в общую скорость процесса, с 15 минут до достижения равновесия основной вклад в скорость процесса вносит внутренняя диффузия. Коэффициенты внешней диффузии на участке от 5 до 15 мин и внутренней диффузии на участке от 15 мин до достижения равновесия равны 5.87×10^{-10} и 2.89×10^{-11} м²/с. Энергия активации для гидроантрацита составила 20.03 ± 5.31 кДж/моль, для активированного нефтяного кокса на первом участке — 18.68 ± 3.25 , на втором участке — 78.71 ± 34.19 кДж/моль.

Ключевые слова: нефтяной кокс, гидроантрацит, сорбция, модели Вебера — Морриса, Вермюлена, Бойда.

DOI: 10.31857/S0044453724030082, EDN: QPWPDP

ВВЕДЕНИЕ

Сорбционные процессы широко распространены в настоящее время [1–3], так как они позволяют разделять компоненты смеси без значительных энергетических и экономических затрат [4–6]. Наиболее часто в промышленности в качестве сорбентов используют углеродные материалы, например активированный уголь, так как они достаточно дешевы и эффективно сорбируют различные органические и неорганические примеси [7–9].

На эффективность сорбции оказывают влияние различные параметры сорбента, такие как удельная площадь поверхности, наличие поверхностных функциональных групп, пористость и т.д. [6, 10, 11]. Увеличение удельной площади поверхности увеличивает сорбционную способность сорбента, однако только до некоторого

предела. Это связано с шириной пор сорбента, так как молекулы сорбата не смогут проникнуть внутрь узких пор сорбента из-за стерического эффекта [12–14]. Поверхностные функциональные группы также увеличивают эффективность сорбции. Например, при сорбции метанола на угле наблюдалась прямая зависимость между величиной сорбции и содержанием кислорода на поверхности сорбента [15–17].

Однако какой бы высокой ни была предельная величина сорбции, сорбент не может быть применен в промышленности, если скорость процесса очень низкая [18–20]. Таким образом, изучение кинетики сорбции является важным аспектом изучения свойств сорбентов.

Сорбционный процесс является довольно сложным, так как включает несколько стадий [21–23]:

- массоперенос адсорбата из объема раствора на внешнюю поверхность адсорбента;
- внутренняя диффузия адсорбата к местам сорбции;
- непосредственно сорбция.

Наличие нескольких стадий затрудняет кинетический расчет процесса сорбции, однако предложено несколько моделей, основанных на том, что одна из стадий является лимитирующей [24–26]. На основе этих моделей можно прояснить механизм сорбции.

Наиболее часто в литературе для описания кинетики сорбции используют уравнения псевдо-первого и псевдо-второго порядков, Вебера – Морриса и Вермюлена для внутренней диффузии, Бойда для внешней диффузии [19, 27, 28].

Модель псевдо-первого порядка предполагает, что скорость сорбционного процесса зависит только от концентрации адсорбтива [24]. Данная модель не может точно описать механизм сорбции и работает только при значениях адсорбции (Γ , моль/кг), далеких от предельной адсорбции (Γ_∞ , моль/кг) [24, 29]:

$$\Gamma = \Gamma_\infty (1 - e^{-k_1 t}),$$

где k_1 – константа скорости адсорбции, мин⁻¹; t – время, мин.

Или в линейной форме:

$$\ln(\Gamma_\infty - \Gamma) = \ln \Gamma_\infty - k_1 t.$$

Модель псевдо-второго порядка предполагает зависимость скорости сорбции не только от концентрации адсорбтива, но и от количества свободных адсорбционных центров поверхности сорбента. Она также не дает информации о механизме процесса, однако способна описывать кинетику реакций, для которых не только поверхностная реакция является лимитирующей стадией процесса [18, 24]. Математическое выражение модели псевдо-второго порядка:

$$\Gamma = \frac{k_2 \Gamma_\infty^2 t}{1 + k_2 \Gamma_\infty t},$$

где k_2 – константа скорости адсорбции, кг/(моль·мин).

В линейной форме:

$$\frac{t}{\Gamma} = \frac{1}{k_2 \Gamma_\infty^2} + \frac{1}{\Gamma_\infty} t.$$

Для описания механизма сорбции применяют модели Вебера – Морриса и Бойда. Модель Вебера – Морриса разработана для описания внутренней диффузии и имеет вид [19, 23, 29]:

$$\Gamma = \beta_{int} \sqrt{t} + A,$$

где β_{int} – коэффициент массопереноса, моль/(кг·мин^{1/2}); A – константа, связанная с толщиной диффузионного слоя, моль/кг.

Если внутренняя диффузия является единственной лимитирующей стадией процесса, коэффициент A равен нулю. В противном случае внешняя диффузия тоже влияет на скорость сорбционного процесса [29].

Для расчета эффективного коэффициента внутренней диффузии используют уравнение Вермюлена [22]:

$$\ln\left(\frac{1}{1 - F^2}\right) = \frac{\pi^2 D_{int} t}{r^2},$$

где D_{int} – эффективный коэффициент внутренней диффузии, м²/с; r – средний радиус частиц адсорбента, м; F – соотношение величин адсорбции и предельной адсорбции:

$$F = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}.$$

Для описания внешней диффузии используют модель Бойда [29]:

$$\ln(1 - F) = \frac{3D}{r\delta Q} t = -R_b t,$$

где D – эффективный коэффициент внешней диффузии, м²/с; r – радиус частиц сорбента, м; δ – толщина диффузионного слоя у поверхности сорбента, м; Q – концентрационная константа равновесия; R_b – константа внешней диффузии, мин⁻¹.

В данной работе с целью установления сорбционных свойств и определения возможности применения полученного углеродного материала в качестве сорбента этилового спирта из водных растворов были проведены

кинетические исследования сорбции этилового спирта на активированном нефтяном коксе, синтезированном в лаборатории, с удельной площадью поверхности 1200 м²/г; для сравнения выбран гидроантрацит, который широко используется в промышленности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нефтяной кокс был получен из гудрона методом замедленного коксования при температуре 773 К и давлении 1.5 атм. и затем активирован КОН при температуре 1023 К.

Углеродные материалы измельчали до размера частиц не более 125 мкм на шаровой планетарной мельнице Fritsch и просеивали на лабораторном виброгрохоте Retsch AS 200. Полученный порошок сушили в сушильном шкафу Binder в течение 4 ч при температуре 393 К.

Пористую структуру гидроантрацита и активированного нефтяного кокса изучали при помощи Quantachrome NOVA3200e. Перед анализом образцы дегазировали 6 ч при температуре 473 К. Характер функциональных групп на поверхности сорбента изучен методом инфракрасной спектроскопии на Фурье-спектрометре IRAffinity-1 Shimadzu. Радиус частиц углеродных материалов измерен с использованием лазерного анализатора частиц «МикроСайзер – 201С».

Сорбцию этилового спирта из водного раствора на углеродном материале проводили в конических колбах на 50 мл. В колбу наливали 30 мл раствора этанола 30 %, затем добавляли 1 г углеродного материала, закрывали колбу пробкой и ставили в шейкер-инкубатор. Сорбцию проводили при температуре 285–300 К и скорости перемешивания 20–150 об./мин.

Концентрацию спирта в образцах определяли на газовом хроматографе «Хроматэк – Кристалл 5000» по методу внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали пропанол-1.

Величину адсорбции рассчитывали по уравнению

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_\infty)V}{m},$$

где C_0 – начальная концентрация адсорбтива, моль/л; V – объем раствора, взятого для сорбции, л; m – масса сорбента, кг.

Энергия активации была рассчитана по уравнению Аррениуса [30–32]:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT},$$

где D – коэффициент диффузии, м²/с; D_0 – предэкспоненциальный множитель, м²/с; E_a – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, 8.31 Дж/(моль·К); T – температура, К.

Константу равновесия процесса сорбции этилового спирта на активированном нефтяном коксе и гидроантраците рассчитывали по модели Тёмкина, которая учитывает не только неоднородность поверхности адсорбента, но также и взаимодействие адсорбата – адсорбат, что может иметь место в микропорах сорбента [33, 34]:

$$\Gamma = \frac{RT}{A_T} \ln K_T + \frac{RT}{A_T} \ln C_\infty,$$

где K_T и A_T – константы Тёмкина, C_∞ – равновесная (предельная) концентрация адсорбтива, моль/л.

Коэффициент внешней диффузии рассчитывали по уравнению [31]:

$$D = (D_{12}^\infty)^{x_2} \cdot (D_{21}^\infty)^{x_1} \cdot \left(\frac{\partial \ln(x_1 \gamma_1)}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P}, \quad (3)$$

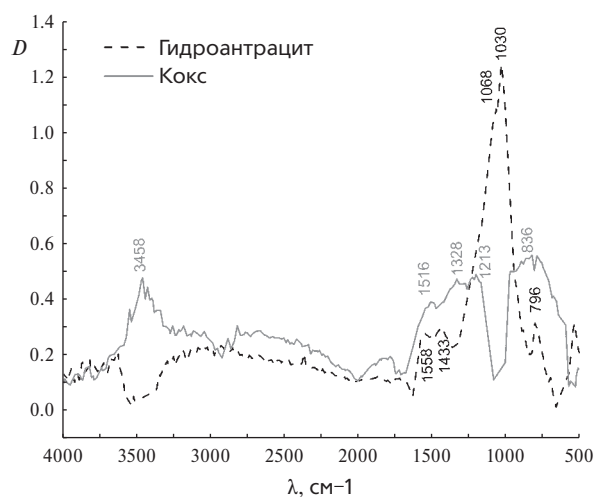
$$D_{12}^\infty = 8.93 \cdot 10^{-8} \cdot v_2^{-\frac{1}{3}} \cdot v_1^{\frac{1}{6}} \times \\ \times \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{0.6} \cdot \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)^{0.15} \cdot T \cdot \eta_2^{-1},$$

$$D_{21}^\infty = 8.93 \cdot 10^{-8} \cdot v_1^{-\frac{1}{3}} \cdot v_2^{\frac{1}{6}} \times \\ \times \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{0.6} \cdot \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right)^{0.15} \cdot T \cdot \eta_1^{-1},$$

где D_{12}^∞ и D_{21}^∞ – коэффициенты диффузии спирта (1) в воде (2) и воды в спирте при бесконечном разбавлении, см²/с; v_1 и v_2 – молярные объемы спирта и воды соответственно при температуре 293 К, см³/моль; σ_1 и σ_2 – поверхностное натяжение спирта и воды, мН/м; η_1 и η_2 – вязкость спирта и воды, мПа·с; x_1 и x_2 – мольные доли спирта и воды в растворе соответственно; γ_1 – коэффициент активности спирта.

Таблица 1. Распределение пор по размерам для гидроантрацита и активированного нефтяного кокса, %

Материал	Микропоры	Мезопоры		Макропоры 50–100 нм
		2–5 нм	5–50 нм	
Активированный кокс	62.46	30.42	5.90	1.22
Гидроантрацит	35.40	19.73	35.02	9.85

**Рис. 1.** ИК-спектры гидроантрацита и активированного нефтяного кокса.

Для воды в качестве растворенного вещества применяют следующие значения для расчетов: $\nu_2 = 37.4 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $\sigma_2 = 62.6 \text{ мН/м}$ [31].

Коэффициенты активности спирта γ_1 были определены по модифицированной модели UNIFAC [35, 36], которая хорошо описывает водные растворы спиртов. Расчет проводился в программе [37].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура и состав поверхности углеродных материалов

Так как удельная площадь поверхности оказывает значительное влияние на сорбционные свойства материала, ее значение было определено для исходного гидроантрацита и активированного нефтяного кокса. Полученные значения составили 4.87 и 1218 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно.

Распределение пор по размерам представлено в табл. 1. Гидроантрацит является мезопористым материалом, так как мезопоры занимают

около 55% объема всех пор. Активированный нефтяной кокс, напротив, является микропористым материалом (62% микропор).

Средний размер частиц, измеренный на лазерном анализаторе частиц, составил $6 \times 10^{-5} \text{ м}$ для обоих углеродных материалов.

ИК-спектры углеродных материалов представлены на рис. 1. Полосы поглощения в интервале $3500\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ связаны с валентными колебаниями ОН-групп, которые определяют содержание влаги в образце. Пик при 796 см^{-1} относится к деформационным колебаниям С-Н. Широкий пик при $1400\text{--}1160 \text{ см}^{-1}$ отвечает за серосодержащие соединения и деформационные колебания С-Н группы. Широкая сильная полоса при 1030 см^{-1} для гидроантрацита отвечает колебаниям С-О-С в сложных эфирах. Гидроантрацит, в отличие от активированного кокса, имеет на поверхности кислородные функциональные группы, которые играют важную роль в сорбции полярных веществ [1].

Изотермы сорбции этанола на углеродных материалах

Изотермы сорбции, полученные при различных условиях процесса, представлены на рис. 2.

Состояние, близкое к равновесию, устанавливается за 40–60 мин для обоих углеродных материалов в зависимости от условий сорбции. Как видно из рис. 2, в и г, предельная адсорбция при росте температуры снижается, что характерно для процессов молекулярной сорбции [38]. Процесс сорбции является экзотермическим.

Увеличение температуры сорбции увеличивает скорость процесса, состояние, близкое к равновесию, устанавливается за меньшее время (рис. 3). Для гидроантрацита скорость процесса монотонно возрастает с увеличением температуры с 285 до 300 К. Однако для активированного нефтяного кокса температурная зависимость наблюдается только при переходе

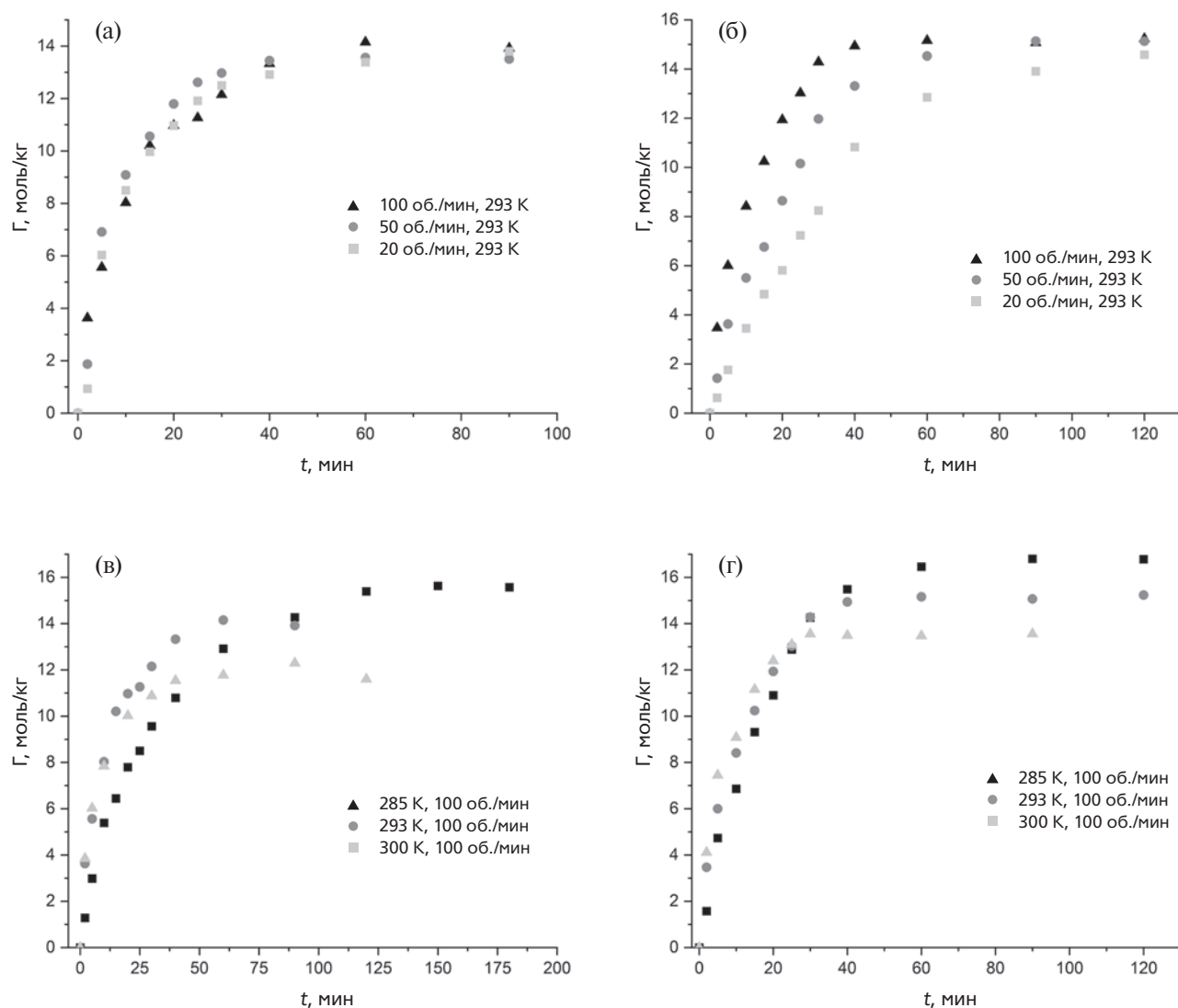


Рис. 2. Изотермы сорбции этилового спирта на активированном нефтяном коксе при разной скорости перемешивания (а) и температуре (в) и на гидроантраците при разной скорости перемешивания (б) и температуре (г).

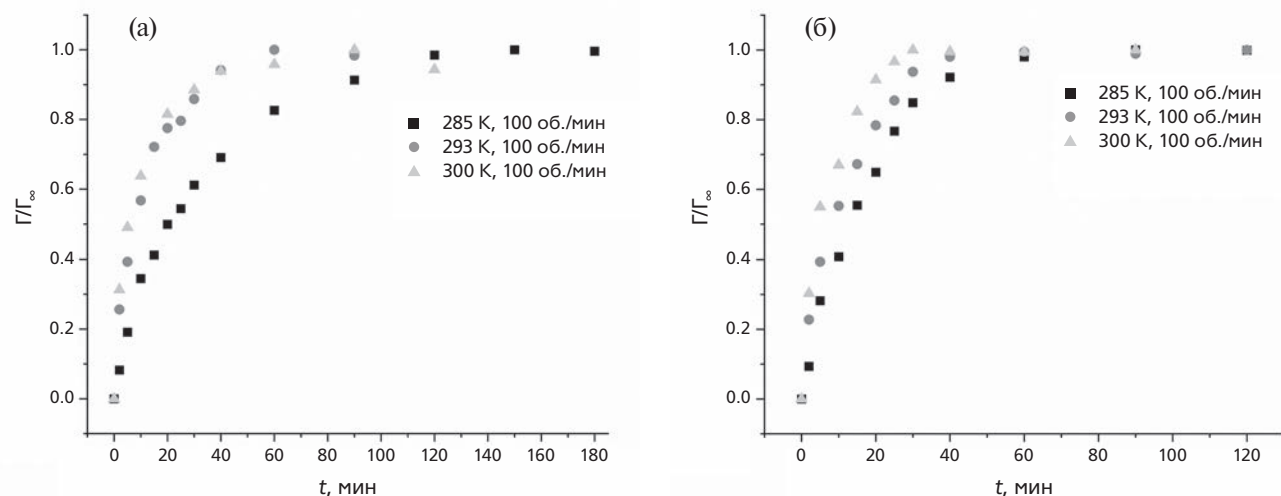


Рис. 3. Изотермы сорбции этилового спирта на активированном нефтяном коксе (а) и гидроантраците (б) при разной температуре.

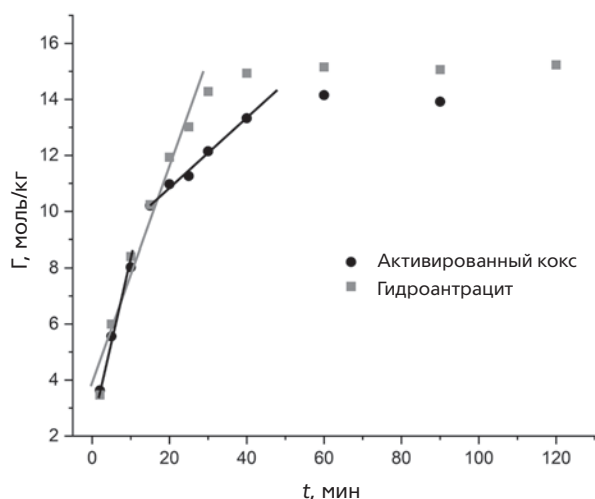


Рис. 4. Изотермы сорбции этанола на активированном нефтяном коксе и гидроантраците при 293 К и скорости перемешивания 100 об./мин.

с 285 до 293 К, а затем влияние температуры на скорость процесса становится незначительным. Это может быть связано с развитием обратного процесса – десорбции – при увеличении температуры более 293 К.

Скорость перемешивания по-разному влияет на углеродные материалы. Для гидроантрацита существует явная зависимость увеличения скорости сорбции с увеличением скорости перемешивания, что может указывать на внешнюю диффузию в качестве лимитирующей стадии процесса. Однако для активированного нефтяного кокса влияние скорости перемешивания на процесс совсем незначительно. Скорость

сорбции не зависит от скорости перемешивания после 5 мин и до окончания процесса. Для первой точки изотермы сорбции, соответствующей 2 мин с начала процесса (рис. 2а), наблюдается увеличение скорости процесса с увеличением скорости перемешивания. Это связано со значительным влиянием внешнего массопереноса на скорость процесса в первые минуты сорбции. Однако после 5 мин лимитирующая стадия процесса меняется и скорость процесса перестает зависеть от скорости перемешивания, как это следует из подробного изучения изотермы адсорбции (рис. 4).

Первые 15 мин процесса кривые сорбции для двух углеродных материалов близки, однако затем наблюдается более высокая скорость сорбции для гидроантрацита. Это может быть связано с изменением лимитирующей стадии процесса для активированного нефтяного кокса, что подтверждается изменением угла наклона сорбционной кривой после 15 мин. Предельные величины сорбции для углеродных материалов близки и равны 15.2 ± 0.4 и 14.2 ± 0.4 моль/кг для гидроантрацита и активированного нефтяного кокса соответственно. Высокое значение сорбции для активированного кокса объясняется большой площадью поверхности, где может происходить процесс сорбции, для гидроантрацита основной вклад вносит наличие поверхностных кислородных функциональных групп. Однако из-за более быстрой кинетики для гидроантрацита его применение для сорбции спирта может быть более предпочтительно.

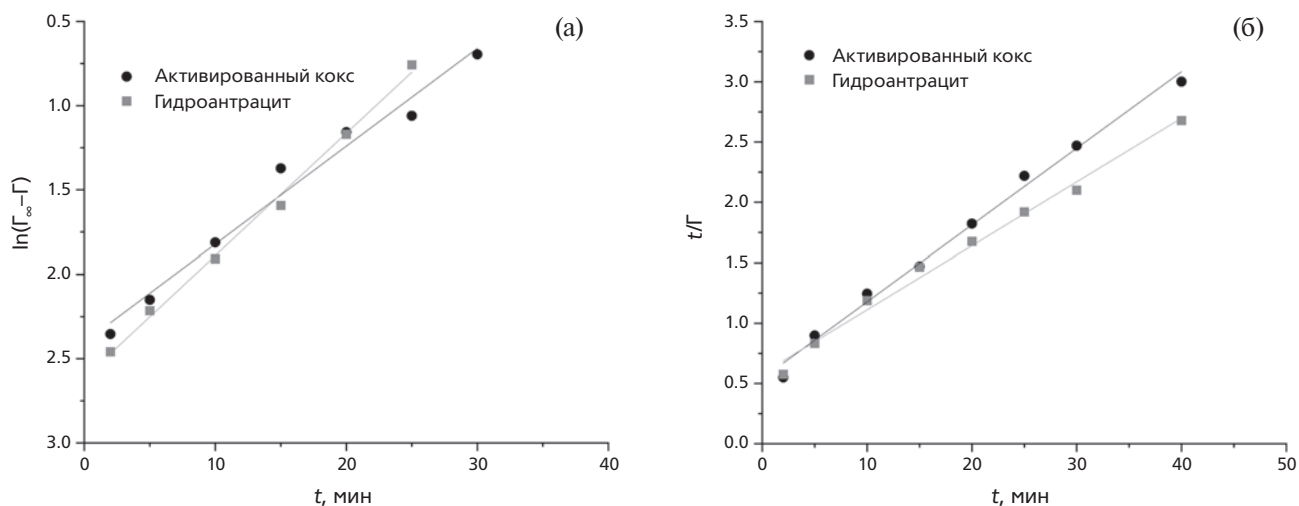


Рис. 5. Линейные формы изотерм сорбции псевдо-первого (а) и псевдо-второго (б) порядков.

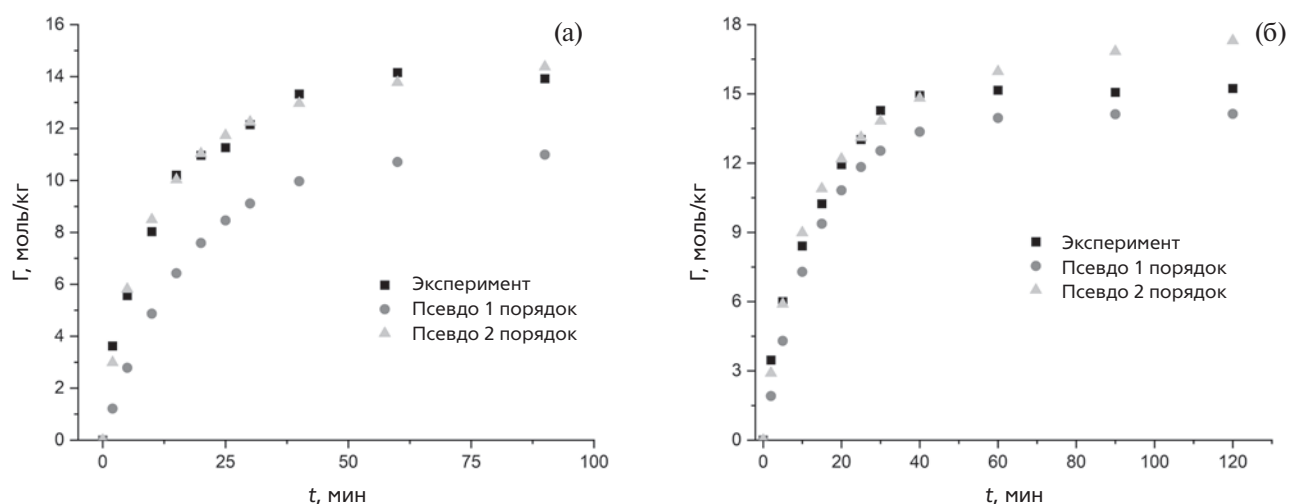


Рис. 6. Модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков для активированного кокса (а) и гидроантрацита (б).

Таблица 2. Кинетические параметры сорбции по моделям псевдо—первого и псевдо—второго порядков

Модель	Сорбент	Уравнение аппроксимации	R^2	Γ_{∞} , моль/кг	k , мин ⁻¹ или кг/(моль·мин)
Псевдо—первого порядка	Гидроантрацит	$\ln(\Gamma_{\infty} - \Gamma) = -0.07t + 2.61$	0.996	14.1 ± 0.5	$(7.25 \pm 0.23) \times 10^{-2}$
	Активированный кокс	$\ln(\Gamma_{\infty} - \Gamma) = -0.06t + 2.40$	0.977	11.0 ± 0.8	$(5.81 \pm 0.40) \times 10^{-2}$
Псевдо—второго порядка	Гидроантрацит	$\frac{t}{\Gamma} = 0.05t + 0.58$	0.990	18.9 ± 0.7	$(4.80 \pm 0.36) \times 10^{-3}$
	Активированный кокс	$\frac{t}{\Gamma} = 0.06t + 0.54$	0.993	15.7 ± 0.5	$(7.45 \pm 0.62) \times 10^{-3}$

Кинетический расчет

Для определения лимитирующей стадии, константы скорости, эффективного коэффициента диффузии использовали модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков, Вебера — Морриса, Бойда и Вермюлена. Линейная форма моделей представлена на рис. 5.

Коэффициент корреляции для активированного кокса равен 0.977 и 0.993 для моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков (табл. 2). Таким образом, модель псевдо-второго порядка лучше описывает сорбционный процесс для активированного кокса. Однако в случае гидроантрацита обе модели хорошо описывают сорбционный процесс с коэффициентами корреляции 0.996 и 0.990 и выбрать наиболее подходящую модель не представляется возможным. Чтобы решить эту проблему, были смоделированы изотермы сорбции в нелинейной форме. Полученные зависимости представлены на рис. 6 в сопоставлении с данными эксперимента.

Из рис. 6а хорошо видно, что для активированного кокса модель псевдо-первого порядка действительно плохо описывает экспериментальные данные. Для гидроантрацита предпочтительнее стоит отдать модели псевдо-первого порядка, так как она более сопоставима с данными эксперимента при времени сорбции более 60 мин [39]. Модель псевдо-первого порядка выходит на равновесное состояние после 60 мин, как и экспериментальная изотерма сорбции, однако модель псевдо-второго порядка не достигает равновесных значений даже при времени сорбции 120 мин.

Кинетика процесса сорбции этилового спирта на активированном нефтяном коксе лучше описывается моделью псевдо-второго порядка, что говорит о значительном вкладе в кинетику процесса не только концентрации сорбтива, но и количества доступных адсорбционных центров. Для гидроантрацита кинетика процесса будет зависеть только от концентрации сорбтива, так как данный процесс лучше описывается

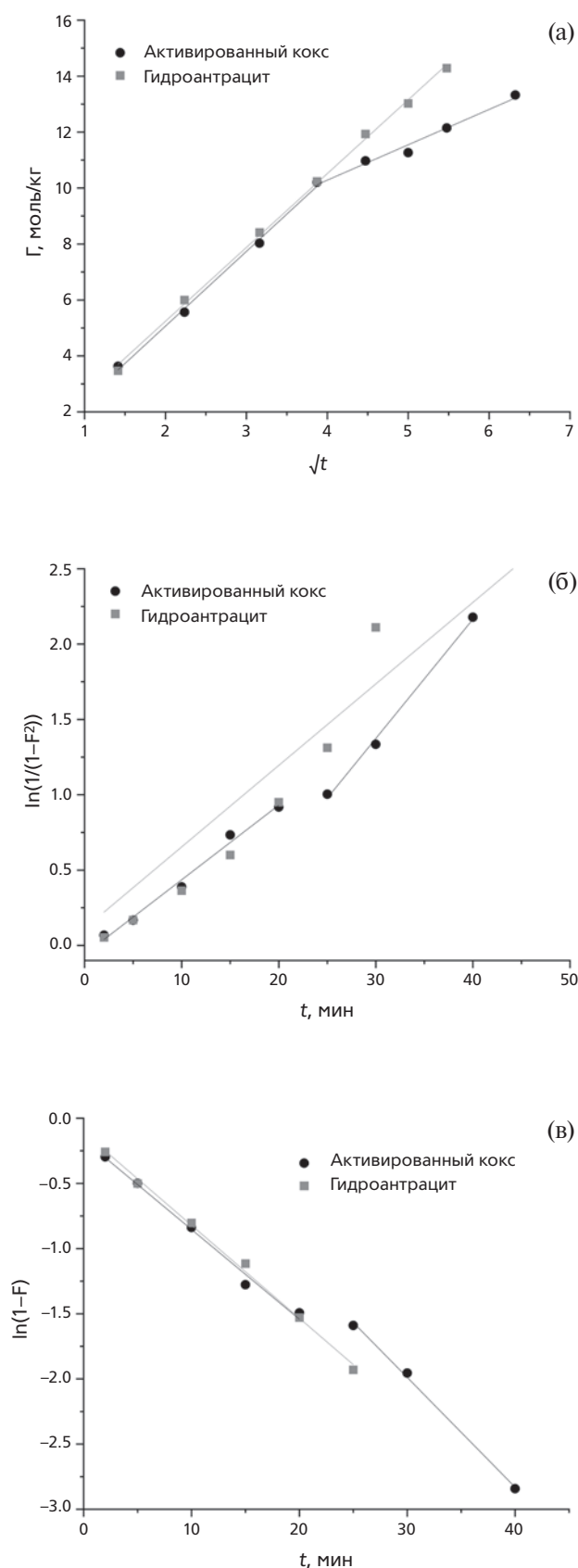


Рис. 7. Модели Вебера – Морриса (а), Вермюлена (б) и Бойда (в).

моделью псевдо-первого порядка. Таким образом, высокая удельная площадь поверхности сорбента вносит существенный вклад в кинетику процесса.

Для определения лимитирующей стадии процесса применяли модели Вебера – Морриса и Вермюлена для внутренней диффузии и Бойда для внешней диффузии. Линейные зависимости представлены на рис. 7.

Для гидроантрацита модели Бойда и Вебера – Морриса хорошо описывают экспериментальные данные, однако модель Вермюлена не дает линейной зависимости, что может говорить о том, что внутренняя диффузия не является лимитирующей стадией процесса (табл. 3). Данный вывод также подтверждается зависимостью скорости сорбции от скорости перемешивания раствора. Таким образом, внешняя диффузия будет лимитирующей стадией процесса сорбции этанола на гидроантраците.

Для активированного нефтяного кокса все три модели хорошо описывают процесс сорбции, однако на всех графиках заметно изменение наклона зависимости, что может говорить об изменении лимитирующей стадии процесса [12]. Как уже обсуждалось ранее, в первые 5 мин процесса скорость сорбции определяется внешним массопереносом, затем на участке от 5 до 15 мин как внешняя, так и внутренняя диффузия вносят значительный вклад в общую скорость процесса, с 15 мин до достижения равновесия основной вклад в скорость процесса вносит внутренняя диффузия, хотя внешняя диффузия также продолжает вносить свой вклад в процесс, о чем свидетельствует ненулевой коэффициент A в модели Вебера – Морриса [29].

Таким образом, сорбция этилового спирта на гидроантраците описывается моделью псевдо-первого порядка, а лимитирующей стадией процесса является внешняя диффузия. Для высокопористого активированного нефтяного кокса лимитирующая стадия меняется со временем сорбции, а экспериментальные данные лучше описываются моделью псевдо-второго порядка. При смене лимитирующей стадии сорбции кинетика процесса замедляется и высокопористый нефтяной кокс, несмотря на высокую удельную площадь поверхности, уступает в скорости гидроантрациту.

По модели Бойда был рассчитан коэффициент массопередачи $\beta = \frac{D}{\delta}$, по модели Вебера –

Таблица 3. Уравнения аппроксимации экспериментальных точек по различным моделям

Модель	Сорбент	Участок прямой	Уравнение аппроксимации	R ²
Вебера – Морриса	Гидроантрацит	-	$\Gamma = 2.63\sqrt{t}$	0.999
	Активированный кокс	I	$\Gamma = 2.58\sqrt{t}$	0.999
		II	$\Gamma = 1.26\sqrt{t} + 5.23$	0.982
Вермюлена	Гидроантрацит	-	$\ln(1/(1-F^2)) = 0.05t + 0.11$	0.822
	Активированный кокс	I	$\ln(1/(1-F^2)) = 0.05t - 0.06$	0.988
		II	$\ln(1/(1-F^2)) = 0.08t - 1.00$	0.997
Бойда	Гидроантрацит	-	$\ln(1-F) = -0.07t - 0.11$	0.996
	Активированный кокс	I	$\ln(1-F) = -0.07t - 0.16$	0.991
		II	$\ln(1-F) = -0.08t - 0.54$	0.998

Таблица 4. Результаты расчетов кинетических параметров системы

Сорбент	Участок прямой	$\beta \times 10^6$, м/с	$D \times 10^{10}$, м ² /с	δ , мкм	β_{int} , моль/(кг мин ^{1/2})	$D_{\text{int}} \times 10^{11}$, м ² /с
Активированный кокс	I	4.25±0.23	5.87±0.02	138±7	2.58±0.10	1.81±0.11
	II	5.20±0.24	5.98±0.01	113±5	1.26±0.10	2.89±0.16
Гидроантрацит	-	3.48±0.10	5.87±0.05	169±5	-	-

Морриса – константа скорости внутренней диффузии, а по модели Вермюлена – коэффициент внутренней диффузии. Полученные значения представлены в табл. 4. Константы равновесия, рассчитанные по уравнению (2) для гидроантрацита и активированного нефтяного кокса при 293 К, равны 2.44 и 3.09 соответственно. Из коэффициента массопередачи была рассчитана толщина диффузионного слоя δ , для чего по уравнению (3) был рассчитан коэффициент диффузии D .

Коэффициент массопереноса внутренней диффузии для активированного кокса уменьшается при переходе с участка I на участок II, что подтверждает предыдущий вывод о большем вкладе внутренней диффузии в общую скорость процесса после 15 мин. Коэффициент массопереноса внешней диффузии увеличивается с течением времени, что связано как с увеличением коэффициента внешней диффузии, так и с уменьшением толщины диффузионной пленки. Коэффициенты внешней диффузии для гидроантрацита и активированного нефтяного кокса на участке I равны 5.87×10^{-10} м²/с. Однако

для гидроантрацита толщина диффузионной пленки выше по сравнению с толщиной пленки для активированного кокса и равна 169 мкм, в то время как для кокса она составляет 138 мкм.

Для подтверждения лимитирующей стадии процесса была рассчитана энергия активации по уравнению (1). Коэффициенты диффузии при трех температурах – 285, 293 и 300 К – были рассчитаны по моделям Бойда для гидроантрацита и первого участка сорбционной кривой активированного кокса и по уравнению Вермюлена для второго участка сорбционной кривой активированного кокса. Полученные зависимости $\ln D$ от обратной температуры представлены на рис. 8.

Данные, полученные по уравнению Аррениуса, представлены в табл. 5. Энергия активации для гидроантрацита составила 20.03 ± 0.73 кДж/моль, что меньше 40 кДж/моль. Таким образом, диффузия будет лимитирующей стадией процесса [36, 37].

Для активированного нефтяного кокса энергия активации на первом участке равна 18.68 ± 0.44 кДж/моль, что также ниже

Таблица 5. Уравнение Аррениуса

Сорбент	T, K	$D, m^2/c$	Уравнение аппроксимации	R^2	$E_a, kJ/mol$
Активированный кокс, участок I	285	4.77×10^{-6}	$\ln D = -2.25/T - 4.37$	0.999	18.68 ± 3.25
	293	5.87×10^{-6}			
	300	7.08×10^{-6}			
Активированный кокс, участок II	285	6.53×10^{-12}	$\ln D = -9.47/T + 7.60$	0.963	78.71 ± 34.19
	293	28.90×10^{-12}			
	300	31.21×10^{-12}			
Гидроантрацит	285	4.72×10^{-6}	$\ln D = -2.41/T - 3.81$	0.999	20.03 ± 5.31
	293	5.87×10^{-6}			
	300	7.21×10^{-6}			

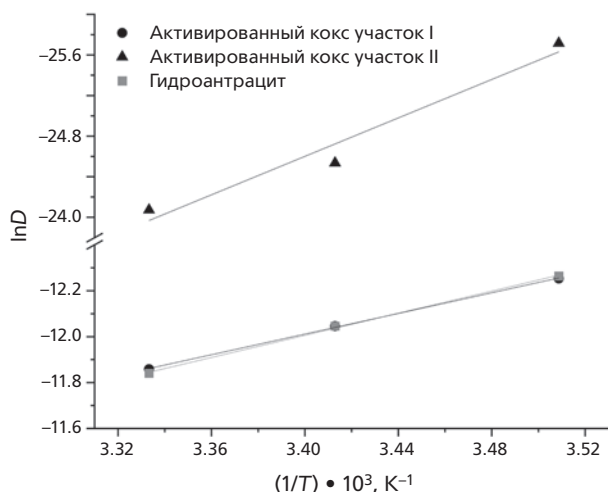


Рис. 8. Графическое представление уравнения Аррениуса.

40 кДж/моль, однако для второго участка энергия активации равна $78,71 \pm 15.42$ кДж/моль, что выше 40 кДж/моль. Для внутренней диффузии в качестве лимитирующей стадии процесса энергия активации может быть выше 100 кДж/моль [30]. Таким образом, полученные значения энергии активации соответствуют предыдущим выводам о лимитирующей стадии процесса сорбции для каждого из углеродных материалов.

ВЫВОДЫ

Состояние, близкое к равновесию, устанавливается за 40–60 мин для обоих углеродных

материалов в зависимости от условий сорбции. Увеличение температуры сорбции увеличивает скорость процесса, но уменьшает предельную сорбционную емкость. Предельные сорбции для углеродных материалов при 293 К сопоставимы и равны 15.2 и 14.2 моль/кг для гидроантрацита и активированного нефтяного кокса соответственно. Меньшее значение предельной сорбции для активированного нефтяного кокса объясняется преобладанием микропор.

Лимитирующей стадией в случае использования в качестве сорбента гидроантрацита является внешняя диффузия. Для активированного кокса лимитирующая стадия изменяется с течением процесса сорбции. В первые 5 мин процесса скорость сорбции определяется внешним массопереносом, затем на участке от 5 до 15 мин как внешняя, так и внутренняя диффузия вносят значительный вклад в общую скорость процесса, с 15 мин до достижения равновесия основной вклад в скорость процесса вносит внутренняя диффузия.

Коэффициенты внешней диффузии для гидроантрацита и активированного нефтяного кокса на участке от 5 до 15 мин равны 5.87×10^{-10} м²/с. Однако для гидроантрацита толщина диффузионной пленки выше по сравнению с толщиной пленки для активированного кокса и равна 169 мкм, в то время как для кокса она составляет 138 мкм.

Коэффициенты внешней и внутренней диффузии для активированного нефтяного кокса на участке от 5 до 15 мин равны 5.87×10^{-10}

и 1.81×10^{-11} м²/с соответственно. Для участка с 15 мин до достижения равновесия эти же значения составляют 5.98×10^{-10} и 2.89×10^{-11} м²/с. Энергия активации для гидроантрацита составила 20.03 кДж/моль, для активированного нефтяного кокса на первом участке — 18.68, на втором участке — 78.71 кДж/моль.

Активированный нефтяной кокс и гидроантрацит показывают высокие значения сорбции этанола, однако из-за более быстрой кинетики для гидроантрацита его применение для сорбции может быть более предпочтительным. Более того, с экономической точки зрения применение гидроантрацита также является более выгодным, так как его получение обработкой антрацита водяным паром требует меньше материальных и энергетических затрат, чем активация нефтяного кокса КОН при 1023 К.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки РФ по НИР № 0792-2020-0010 «Развитие научных основ инновационных технологий переработки тяжелого углеводородного сырья в экологически чистые моторные топлива и новые углеродные материалы с регулируемой макро- и микро-структурной организацией мезофазы».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bandosz T.J., Jagiello J., Schwarz J. et al.* // *Langmuir*. 1996. V. 12. P. 6480.
2. *Baran P., Jodlowski G., Krzyżanowski A. et al.* // *Geology, Geophysics and Environment*. 2014. V. 40. № 3. P. 261.
3. *Lebedev A.B., Utkov V.A., Khalifa A.A.* // *J. of Mining Institute*. 2019. Vol. 237. P. 292.
4. *Behera S.K., Kim J.H., Guo X. et al.* // *J. of Hazardous Materials*. 2008. V. 153. № 3. P. 1207.
5. *Delgado J.A., Águeda V.I., Uguina M.A. et al.* // *Separation and Purification Technology*. 2015. V. 149. P. 370.
6. *Cheremisina O.V., Cheremisina E., Ponomareva M.A. et al.* // *J. of Mining Institute*. 2020. V. 244. P. 474.
7. *Omnia A., Mohamed S.* // *Turkish Journal of Chemistry*. 2017. V. 41. № 6. P. 967.
8. *Oguz E.F., Kopac T.* // *Intern. J. of Chemical Reactor Engineering*. 2019. V. 17. № 5. P. 1.
9. *Li Z., Wu L., Liu H. et al.* // *Chemical Engineering Journal*. 2013. V. 228. P. 925.
10. *Allen S.J., Gan Q., Matthews R. et al.* // *Bioresource Technology*. 2003. V. 88. P. 143.
11. *Zubkova O.S., Pyagay I.N., Pankratieva K.A. et al.* // *J. of Mining Institute*. 2023. V. 259. P. 21.
12. *Wang S., Li H.* // *Dyes and Pigments*. 2007. V. 72. № 3. P. 308.
13. *Silvestre-Albero A., Silvestre-Albero J., Sepulveda-Escribano A. et al.* // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. V. 120. № 1–2. P. 62.
14. *Sergeev V.V., Cheremisina O.V., Fedorov A.T. et al.* // *ACS Omega*. 2022. V. 7. № 3. P. 3016.
15. *Avramenko T.G., Khutoryanskaya N.V., Mikhalyuk O.V. et al.* // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2016. V. 52. № 4. P. 313.
16. *Shimizu K., Takanohashi T., Iino M.* // *Energy and Fuels*. 1998. V. 12. № 5. P. 891.
17. *Sergeev V., Balandinsky D., Romanov G. et al.* // *Arab J. of Basic and Applied Sciences*. 2023. V. 30. № 1. P. 299.
18. *Musah M., Azeh Y., Mathew J. et al.* // *Caliphate Journal of Science and Technology*. 2022. V. 4. № 1. P. 20.
19. *Hajilari M., Shariati A., Khosravi-Nikou M.* // *Heat and Mass Transfer*. 2019. V. 55. № 8. P. 2165.
20. *Gendler S.G., Fazylov I.R., Abashin A.N.* // *MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin*. 2022. V. 6. № 1. P. 248.
21. *Takanohashi T., Terao Y., Iino M.* // *Energy and Fuels*. 2000. V. 14. № 4. P. 915.
22. *Lei G., Wang L., Liu X. et al.* // *J. of Chemical and Engineering Data*. 2016. V. 61. № 7. P. 2499.
23. *Largitte L., Pasquier R.* // *Chemical Engineering Research and Design*. 2016. V. 109. P. 495.
24. *Plazinski W., Rudzinski W., Plazinska A.* // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009. V. 152. P. 2.
25. *Marczewski A.W.* // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 19. P. 15229.
26. *Kurdiumov V.R., Timofeev K.L., Maltsev G.I. et al.* // *J. of Mining Institute*. 2020. V. 242. № 2. P. 209.
27. *Abdehagh N., Tezel F.H., Thibault J.* // *Adsorption*. 2013. V. 19. № 6. P. 1263.
28. *Pal A., Kil H.S., Mitra S. et al.* // *Applied Thermal Engineering*. 2017. V. 122. P. 389.
29. *Qiu H., Lv L., Pan B.C. et al.* // *J. of Zhejiang University: Science A*. 2009. V. 10. № 5. P. 716.
30. *Inglezakis V.J., Zorpas A.A.* // *Desalination and Water Treatment*. 2012. V. 39. P. 149.
31. *El-Sharkawy I.I., Uddin K., Miyazaki T. et al.* // *Intern. J. of Heat and Mass Transfer*. 2014. V. 73. P. 445.

32. *Sarkar M., Acharya P.K., Bhattacharya B.* // J. of Colloid and Interface Science. 2003. V. 266. № 1. P. 28.
33. *Cheremisina O.V., Ponomareva M.A., Bolotov V.A. et al.* // ACS Omega. 2022. V. 7. № 3. P. 3007.
34. *Foo K.Y., Hameed B.H.* // Chemical Engineering J. 2010. V. 156. P. 2.
35. *Weidlich U., Gmehling J.* // Industrial and Engineering Chemistry Research. 1987. V. 26. № 7. P. 1372.
36. *Kosolapova S.M., Smal M.S., Rudko V.A. et al.* // Processes. MDPI. 2023. V. 11. № 5.
37. *Efimov I.* Pytherm: An Open-Source Scientific Tool for Thermodynamic Modeling. 2023.
38. *Madero-Castro R.M., Vicent-Luna J.M., Peng X. et al.* // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2022. V. 10. P.6509.
39. *Simonin J.P.* // Chemical Engineering Journal. 2016. V. 300. P. 254.

УДК 544.6.018.462

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ БИС-(ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНИЛ)ИМИДА ЛИТИЯ В СУЛЬФОЛАНЕ

© 2024 г. Л.В. Шеина^{а, *}, Е.В. Карасева^а, В.С. Колосницын^а

Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, Уфимский Институт химии, Уфа, Россия

*E-mail: sheina.l.v@gmail.com

Поступила в редакцию 17.07.2023

После доработки 15.08.2023

Принята к публикации 17.08.2023

Изучены физико-химические свойства (электропроводность, вязкость и плотность в температурном диапазоне 30–50 °С), электрохимическая и термическая устойчивости растворов бис-(трифторметансульфонил)имида лития в сульфолане в диапазоне концентраций от 0.001 до 1.89 М. Показано, что растворы бис-(трифторметансульфонил)имида лития в сульфолане обладают высокой электрохимической устойчивостью (5.75 В отн. Li/Li⁺) и умеренной электропроводностью (2.75×10^{-3} Ом⁻¹·см⁻¹ при 30 °С для 1 М раствора), соизмеримыми с сульфолановыми растворами гексафторфосфата лития.

Строение и транспортные свойства сульфолановых растворов бис-(трифторметансульфонил)имида лития определяются их концентрацией. В разбавленных растворах бис-(трифторметансульфонил)имид лития слабо ассоциирован. По мере увеличения концентрации степень электролитической диссоциации LiN(SO₂CF₃)₂ первоначально уменьшается, а затем возрастает. Увеличение степени электролитической диссоциации бис-(трифторметансульфонил)имида лития с ростом концентрации объяснено образованием ионных тройников и более сложных ионных ассоциатов. С увеличением температуры константа ассоциации и предельная эквивалентная электропроводность LiN(SO₂CF₃)₂ в сульфолане возрастают вследствие снижения степени самоассоциации и разрушения структуры растворителя.

Особенностью сульфолановых растворов бис-(трифторметансульфонил)имида лития является склонность к образованию устойчивых переохлажденных растворов.

Ключевые слова: бис-(трифторметансульфонил)имид лития, сульфолан, электролитные растворы, литиевые аккумуляторы.

DOI: 10.31857/S0044453724030099, EDN: QPNHGG

ВВЕДЕНИЕ

Важной задачей создания электрохимических накопителей энергии с лучшими энергетическими характеристиками по сравнению с существующими является разработка электролитных систем, обладающих высокой электропроводностью, химической и электрохимической стабильностью, безопасностью, находящихся в жидкофазном состоянии в широком температурном диапазоне.

Свойства электролитных систем определяются свойствами электролитных солей

и растворителей. Перспективным классом литиевых солей для электролитов литий-ионных (ЛИА) и литиевых аккумуляторов (ЛА) являются имиды лития, такие как бис-фторсульфонилимид (LiN(SO₂F)₂), бис-(трифторметансульфонил)имид (LiN(SO₂CF₃)₂) и бис-(перфторэтилсульфонил)имид (LiN(SO₂CF₂CF₃)₂) [1–3]. В отличие от литиевых солей с комплексными анионами, имидные анионы имеют значительно большие размеры, чем размеры анионов наиболее широко используемых солей — LiPF₆, LiClO₄ и LiBF₄, что обеспечивает хорошую растворимость и высокую степень

электролитической диссоциации имидов лития в апротонных диполярных растворителях (АДР) различной природы [4, 5]. Большой интерес представляет *бис*-(трифторметансульфонил)имид лития (LiTFSI). Благодаря слабокоординирующему аниону с сильно делокализованной плотностью заряда, *бис*-(трифторметансульфонил)имид лития хорошо диссоциирует в растворителях даже с невысокими значениями диэлектрической проницаемости, обладает высокой термостабильностью и устойчивостью к гидролизу [2, 4]. Недостатком электролитных растворов на основе этой соли является коррозия алюминия (материала токового коллектора положительных электродов ЛИА) при высоких значениях потенциалов (>3.8 В отн. Li/Li⁺ электрода сравнения) [6, 7]. Поэтому использование *бис*-(трифторметансульфонил)имида лития в электролитных растворах для ЛИА проблематично. Однако *бис*-(трифторметансульфонил)имид лития может быть востребован в электролитных системах низковольтных литиевых аккумуляторов, например Li-S и Li-O₂ [1, 8]. В настоящее время широко изучены транспортные и электрохимические свойства растворов LiTFSI в карбонатных растворителях [9–12], ацетонитриле [13] и глимах [14, 15].

Перспективными АДР для электролитов ЛИА и ЛА являются сульфоны. Интерес к сульфонам как электролитным растворителям объясняется, прежде всего, их высокой анодной (окислительной) устойчивостью [3, 16–20]. Так, для растворов LiTFSI в сульфолане, этилметилсульфоне и этил-цис-бутилсульфоне предел анодной устойчивости составляет около 5.8 В (отн. Li/Li⁺) [21–23], в линейных и циклических сульфонах, содержащих сложноэфирные функциональные группы (бифункциональные сульфоны), – от 4.9 до 5.6 В на Pt электроде (отн. Li/Li⁺) [24]. В последнее время исследуются электролитные растворы LiTFSI в сульфонах [15, 25–27], в смесях сульфонов с карбонатами [28] и глимами [8], а также полимерные [29] и композитные [30] электролиты, содержащие сульфоны в качестве пластификаторов.

Еще одним свойством, выгодно отличающим сульфоновые электролиты от электролитных систем на основе других АДР, является высокая термическая устойчивость. Большинство сульфонов обладают высокими температурами кипения и воспламенения (для сульфолана 287.3 °C и 165 °C соответственно [31]). Темпе-

ратура воспламенения 0.75 м раствора LiTFSI в сульфолане равна 151 °C [25]. Поэтому электролитные системы на основе сульфонов в сочетании с термически стабильными солями относятся к безопасным и невоспламеняемым [3].

Несмотря на большой интерес, до сих пор экспериментальные исследования физико-химических свойств электролитной системы LiTFSI – сульфолан являются разрозненными и неполными. Недостаточно исследованной остается область разбавленных растворов, поэтому сведения о степени ассоциации *бис*-(трифторметансульфонил)имида лития в сульфонах носят в значительной степени предположительный характер. Поэтому целью работы было подробное исследование основных физико-химических свойств (электропроводности, вязкости, плотности, термической и электрохимической устойчивости) растворов *бис*-(трифторметансульфонил)имида лития в сульфолане в широком концентрационном и температурном диапазонах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали тетраметиленсульфон (сульфолан) (Tetramethylene sulfone, Sigma Aldrich, 99%), который очищали вакуумной перегонкой. *Бис*-(трифторметансульфонил)имид лития (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, anhydrous, 99.99%, Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки и осушки. Электролитные растворы готовили объемно-весовым методом в перчаточном боксе в среде осушенного воздуха (точка росы –56 °C). Подробная методика приготовления электролитных растворов представлена в дополнительной информации¹.

Содержание воды в исходных компонентах и электролитных растворах устанавливали методом кулонометрического титрования в среде реактива Фишера с использованием автоматического титратора Titroline®7500 KF trace (SI Analytics, Германия). Содержание воды в 1 М растворе LiTFSI в сульфолане по результатам кулонометрического титрования составляло 25 ± 4 ppm.

Термогравиметрические исследования твердых образцов и электролитных растворов

¹ Дополнительные материалы к статье размещены на сайтах <https://link.springer.com/> (английская версия) и <https://elibrary.ru> (русская версия).

проводили на модернизированном дериватографе MOM-1000 системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdei (Венгрия) при скорости нагрева 5 К/мин.

ДСК исследования проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия) в атмосфере аргона в температурном диапазоне от -70 до $+50$ °С при скорости охлаждения/нагрева 1 К/мин. Съемку термограмм ДСК осуществляли следующим образом. Образец нагревали от комнатной температуры до $+50$ °С, выдерживали в изотермических условиях 30 минут, затем охлаждали до -70 °С и выдерживали при этой температуре 1 час. После охлаждения образец вновь нагревали до $+50$ °С и после 30 минутной выдержки операцию сканирования температуры повторяли. Таким образом операцию сканирования температуры проводили 3 раза. При обработке термограмм ДСК за температуру солидуса принимали температуру начала первого эндо-пика, а за температуру ликвидуса — температуру максимума второго эндо-пика на кривых нагревания, согласно [32–34].

Электрохимическую устойчивость электролитных растворов изучали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной стеклянной ячейке с платиновым рабочим электродом ($S = 0.1$ см²) в диапазоне потенциалов от -0.1 до 6 В относительно Li/Li⁺ электрода сравнения при температуре 30 °С. Скорость развертки потенциала составляла 2 мВ/с.

Физико-химические свойства электролитных растворов исследовали аналогично работе [35]. Удельную электропроводность определяли в кондуктометрических ячейках с черненными платиновыми электродами, откалиброванных по растворам KCl, кинематическую вязкость — в вискозиметрах Уббеллоде, модернизированных для работы с безводными растворами, плотность — пикнометрическим методом.

Динамическую вязкость растворов рассчитывали из значений кинематической вязкости и плотности по формуле:

$$\eta = \nu \rho,$$

где ν — кинематическая вязкость раствора, сст; ρ — плотность раствора, г/см³.

Ошибки определения физико-химических свойств составляли 0.5–1.0%.

Предельную эквивалентную электропроводность (λ_0) и константы ассоциации ($K_{\text{асс}}$) оценивали из эквивалентной электропроводности разбавленных электролитных растворов методом Краусса — Брея [36].

Степень электролитической диссоциации (α) сульфолановых растворов оценивали как отношение произведения эквивалентной электропроводности на вязкость к произведению предельной эквивалентной электропроводности на вязкость растворителя:

$$\alpha = \frac{\lambda_C \cdot \eta_C}{\lambda_0 \cdot \eta_0}, \quad (1)$$

где λ_C — эквивалентная электропроводность раствора концентрации C ; η_C — динамическая вязкость раствора концентрации C ; λ_0 — эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении; η_0 — динамическая вязкость растворителя.

Энергии активации электропроводности и вязкого течения рассчитывали по уравнениям Аррениуса:

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{1}{R} \left[\frac{E_{a\eta}}{T} \right], \quad (2)$$

$$\chi = \chi_0 \exp \frac{1}{R} \left[\frac{E_{a\chi}}{T} \right]. \quad (3)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физико-химические и электрохимические свойства сульфолановых растворов бис-(трифторметансульфонил)имида лития

Изотермы электропроводности, вязкости и плотности растворов бис-(трифторметансульфонил)имида лития в сульфолане представлены на рис. 1 и в табл. 1S в Дополнительных материалах. На изотермах электропроводности сульфолановых растворов LiTFSI в области концентраций соли 0.9–1.1 моль/л наблюдаются максимумы, положение которых практически не зависит от температуры (рис. 1а). Изотермы динамической вязкости нелинейны — резкое увеличение вязкости происходит при концентрациях соли 0.8–1.1 М (рис. 1б). Изотермы корригированной электропроводности (удельной электропроводности, приведенной к единичной

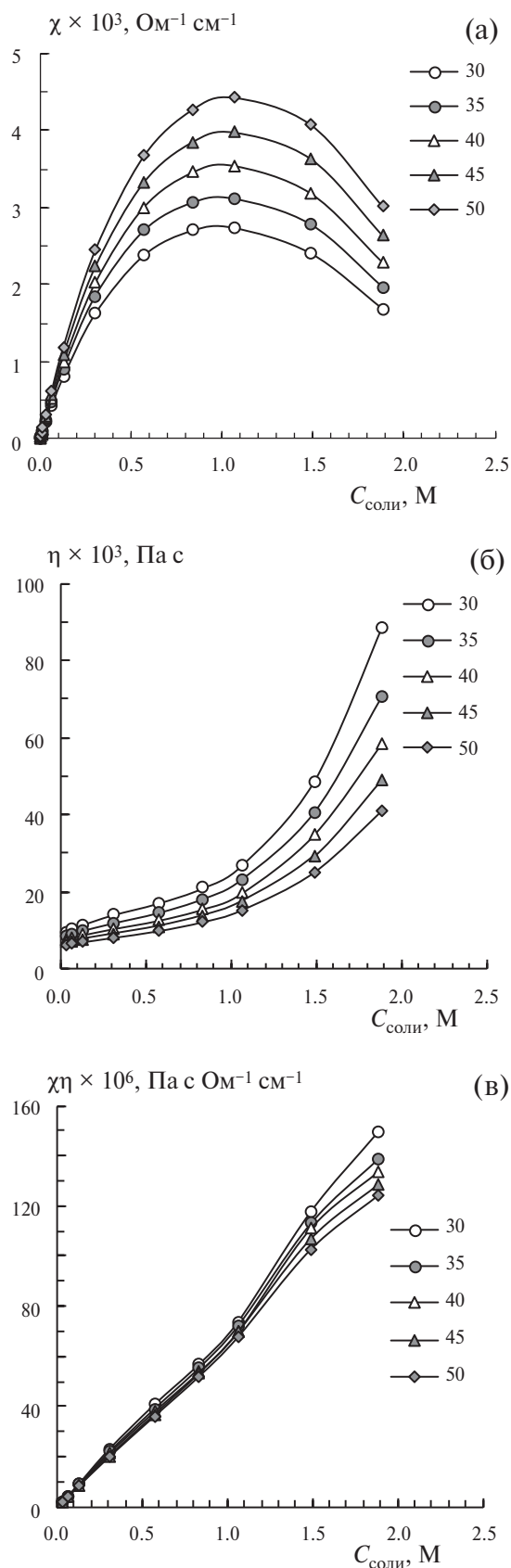


Рис. 1. Изотермы удельной электропроводности (а), динамической вязкости (б) и скорректированной электропроводности (в) растворов $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ в сульфолане. Температура указана в легендах.

вязкости) практически линейны до концентрации соли 1.0 М, при более высоких концентрациях на изотермах скорректированной электропроводности наблюдаются изгибы (рис. 1в).

С ростом температуры удельная электропроводность растворов увеличивается, а вязкость уменьшается. Электропроводность, исправленная на вязкость, с увеличением температуры снижается. Линейность температурных зависимостей удельной электропроводности и вязкости сульфолановых растворов LiTFSI в диапазоне 30–50 °С в координатах уравнения Аррениуса позволила рассчитать энергии активации электропроводности, вязкого течения и трансмиссионные коэффициенты (табл. 1). Как следует из полученных данных, значения энергий активации электропроводности, вязкого течения и трансмиссионные коэффициенты в зависимости от концентрации раствора изменяются сложным образом (рис. 2). Увеличение концентрации соли приводит к слабо нелинейному возрастанию энергии активации удельной электропроводности. Энергия активации вязкого течения с ростом концентрации соли первоначально увеличивается, затем стабилизируется и вновь начинает возрастать при достижении концентрации LiTFSI около 1 М. Концентрационная зависимость трансмиссионного коэффициента антибатна концентрационной зависимости энергии активации вязкого течения.

Из изотерм молярной электропроводности разбавленных сульфолановых растворов LiTFSI методом Краусса – Брея были оценены значения констант ассоциации и предельной молярной электропроводности (табл. 2). Как следует из расчетов, с увеличением температуры предельная эквивалентная электропроводность (λ_0) растворов LiTFSI и константа ассоциации соли ($K_{\text{асс}}$) увеличиваются, а скорректированная эквивалентная электропроводность уменьшается.

Расчетные значения степени диссоциации с ростом концентрации соли первоначально снижаются, затем при достижении концентрации 0.6 М (мольное отношение соль : сульфолан ≈ 16) начинают возрастать, достигая максимума при концентрации примерно 1.5 М (мольное отношение соль : сульфолан ≈ 6) (рис. 3).

Из формы изотерм скорректированной электропроводности следует, что основной причиной появления максимумов на изотермах удельной электропроводности является увеличение

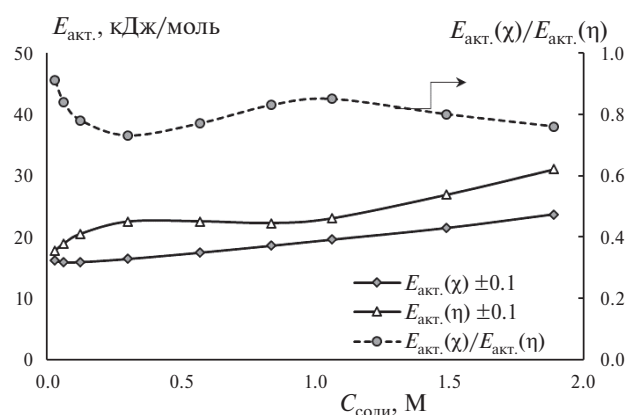
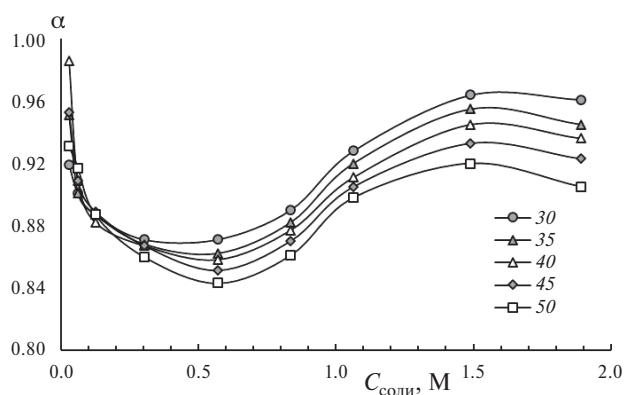
Таблица 1. Энергии активации электропроводности и вязкого течения (кДж моль⁻¹) и трансмиссионные коэффициенты растворов LiN(SO₂CF₃)₂ в сульфолане в температурном диапазоне от 30 до 50 °С

Параметр	C _{соли} , М								
	0.031	0.063	0.126	0.303	0.570	0.836	1.064	1.490	1.890
<i>n</i>	338.5	165.6	82.1	33.2	17.0	11.1	8.4	5.5	4.1
<i>E</i> _{акт} (<i>χ</i>) ± 0.1	16.2	16.0	16.0	16.5	17.5	18.6	19.6	21.5	23.7
<i>E</i> _{акт} (<i>η</i>) ± 0.1	17.8	18.9	20.5	22.5	22.6	22.3	23.1	27.0	31.1
<i>E</i> _{акт} (<i>χ</i>)/ <i>E</i> _{акт} (<i>η</i>)	0.91	0.84	0.78	0.73	0.77	0.83	0.85	0.80	0.76

Обозначения: *n* — сольватное число.

Таблица 2. Значения предельной эквивалентной электропроводности (λ₀) и констант ассоциации (K_{асс}) LiN(SO₂CF₃)₂ в сульфолане

Показатель	T, °С				
	30	35	40	45	50
λ ₀ × 10 ⁴ , Ом ⁻¹ м ² моль ⁻¹	7.4	8.4	9.4	10.4	11.4
λ ₀ · η ₀ × 10 ⁶ , Ом ⁻¹ м ² моль ⁻¹ · Па · с	75.9	75.9	75.4	74.4	73.0
K _{асс}	1.67	1.75	1.79	1.82	1.85


Рис. 2. Концентрационные зависимости энергий активации электропроводности, вязкого течения и трансмиссионных коэффициентов растворов LiN(SO₂CF₃)₂ в сульфолане.

Рис. 3. Концентрационные зависимости степени электролитической диссоциации (α) LiN(SO₂CF₃)₂ в сульфолане при различных температурах. Температура указана в легенде.

вязкости электролитных растворов с ростом концентрации соли. Возможной причиной уменьшения скорректированной электропроводности может быть увеличение степени ассоциации LiTFSI из-за разрушения структуры растворителя с ростом температуры.

Наличие максимумов на изотермах удельной электропроводности, сложная форма концентрационных зависимостей энергий активации

вязкого течения и трансмиссионных коэффициентов указывают на существенное влияние концентрации соли на строение образующихся сульфолановых растворов LiTFSI.

Сульфолановые растворы LiN(SO₂CF₃)₂ обладают широким окном электрохимической устойчивости. Так, по данным циклической вольтамперометрии, анодная устойчивость 1 М раствора LiN(SO₂CF₃)₂ в сульфолане

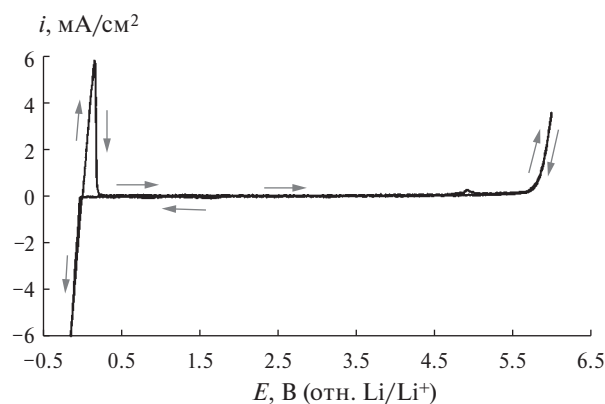


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма 1 М раствора $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ в сульфолане (30 °C) на Pt-электроде относительно Li/Li^+ . Скорость развертки потенциала 2 мВ/с.

на платиновом электроде составила 5.75 В относительно литиевого электрода сравнения (рис. 4).

*Термические свойства
сульфолановых растворов
бис-(трифторметансульфонил)имида лития*

Бис-(трифторметансульфонил)имид лития обладает высокой термической устойчивостью, его термодеструкция начинается при температуре более 320 °C, осуществляется в одну стадию и сопровождается сильным экзотермическим эффектом (рис. 5). Сульфолан является высококипящей жидкостью и в условиях

термогравиметрического анализа испаряется, не подвергаясь термохимической деструкции. При нагреве 1 М сульфоланового раствора $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ первоначально происходит испарение сульфолана и лишь затем термодеструкция соли. Следует отметить, что температура испарения сульфолана из солевого раствора выше, чем чистого сульфолана, и разница между температурами испарения индивидуального сульфолана и сульфолана из раствора увеличивается по мере увеличения концентрации соли. Судя по форме кривых ДТА, какого-либо химического взаимодействия между сульфоланом и анионом соли при нагреве не происходит.

*Низкотемпературные свойства
сульфолановых растворов
бис-(трифторметансульфонил)имида лития*

При нормальных условиях сульфолан находится в кристаллическом состоянии. На кривой нагрева сульфолана (рис. 6) наблюдаются два эндотермических эффекта, соответствующих переходу из кристаллической фазы в мезоморфную (14.8 °C) и плавлению мезоморфной фазы (27.7 °C) [34, 37–39]. На кривых охлаждения сульфолана также наблюдаются два тепловых эффекта, однако их температуры существенно отличаются от температур тепловых эффектов на кривых нагрева. Первый экзотермический эффект на кривых охлаждения наблюдается

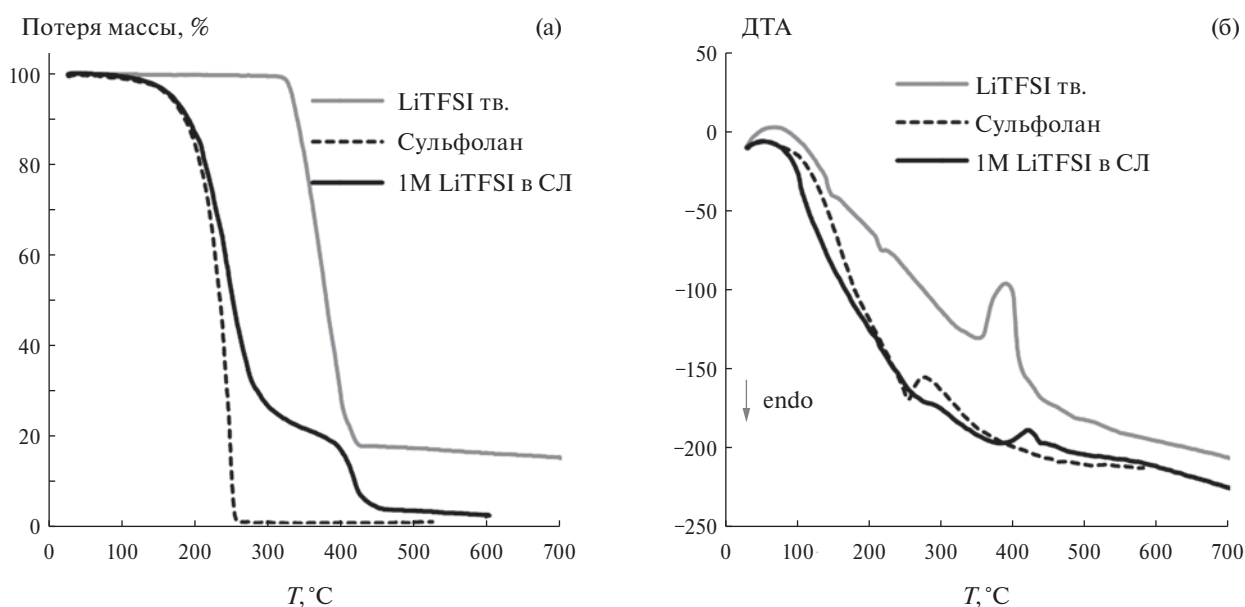


Рис. 5. Кривые потери массы (а) и тепловых эффектов (ДТА) (б) LiTFSI (тв.), сульфолана и 1 М раствора LiTFSI в сульфолане (СЛ). Скорость нагрева – 5 °C/мин.

при температуре 25 °С, а второй — при температуре –10 °С. Вероятно, первый экзотермический эффект соответствует переходу сульфолана из жидкого состояния в мезоморфную фазу, а второй — из мезоморфной фазы в кристаллическую. Существенные различия в температурах фазовых переходов при нагреве и охлаждении сульфолана указывают на его склонность к образованию переохлажденных состояний.

На термограммах ДСК разбавленных сульфолановых растворов LiTFSI также наблюдается по два пика, соответствующих плавлению кристаллической и мезоморфной фаз сульфолана (рис. 6 и табл. 2S в Дополнительной информации). По мере увеличения концентрации соли температуры плавления кристаллической и мезоморфной фаз уменьшаются. Растворы LiTFSI в сульфолане также сохраняют склонность к образованию переохлажденных состояний. Интересные свойства проявляет высококонцентрированный (1.89 М) раствор LiTFSI. На кривых охлаждения этого раствора никаких тепловых эффектов не наблюдается (рис. 6). Однако на кривых нагрева первоначально, при температуре –45.5 °С, проявляется экзотермический эффект, а затем при температуре –6.3 °С — эндотермический. Из полученных экспериментальных данных следует, что с ростом концентрации сульфолановых растворов LiTFSI увеличивается их склонность к образованию переохлажденных состояний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что растворы *бис*-(трифторметансульфонил)имид лития в сульфолане обладают высокой термической стабильностью, электрохимической устойчивостью в широком диапазоне электродных потенциалов и умеренной электропроводностью, соизмеримой с электропроводностью сульфолановых растворов литиевых солей с объемными анионами, например, такими как перхлорат и гексафторфосфат лития.

Строение и транспортные свойства сульфолановых растворов *бис*-(трифторметансульфонил)имид лития в существенной мере определяются их концентрацией. В разбавленных растворах *бис*-(трифторметансульфонил)имид лития слабо ассоциирован. По мере увеличения концентрации растворов степень электролитической диссоциации $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ первоначально

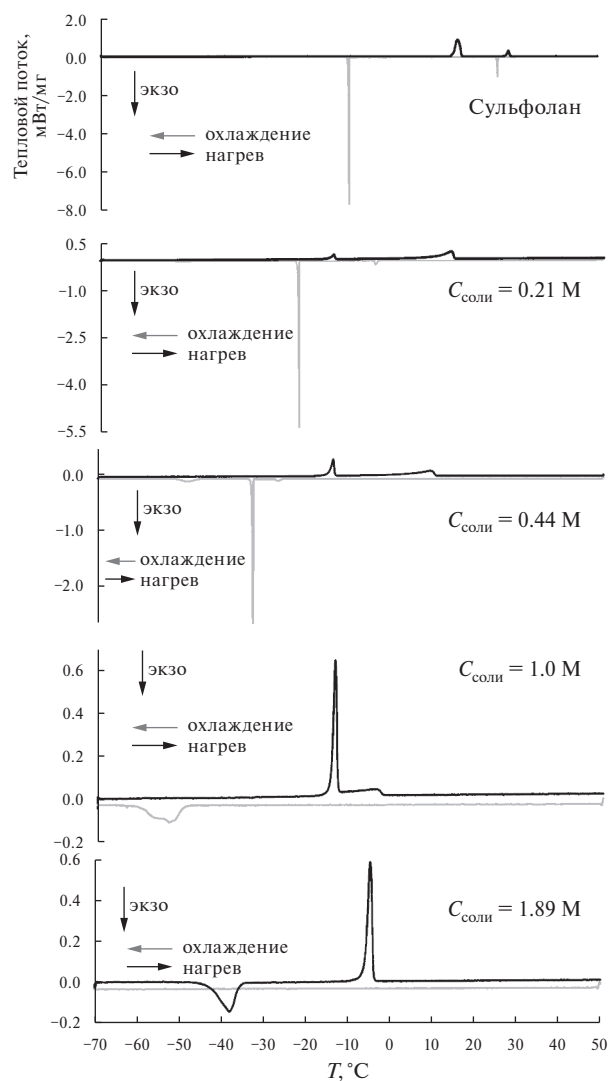


Рис. 6. Термограммы ДСК сульфолана и растворов $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ в сульфолане.

уменьшается, а затем начинает возрастать. Увеличение степени электролитической диссоциации $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ с ростом концентрации растворов может быть объяснено образованием ионных тройников и более сложных ионных ассоциатов.

Механизм ионного переноса также в существенной мере зависит от концентрации растворов. В разбавленных растворах ионный перенос в основном осуществляется по стоксовскому механизму. С увеличением концентрации растворов $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ происходит изменение механизма ионного переноса. Судя по характеру изменения трансмиссионных коэффициентов, с увеличением концентрации соли вклад эстафетного механизма ионного

переноса первоначально увеличивается, затем снижается и вновь начинает увеличиваться при концентрации соли более 1 М.

Поскольку сульфолан, как и большинство высокополярных растворителей, является ассоциированным растворителем, температура оказывает существенное влияние на термодинамические и транспортные свойства растворов $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$. Увеличение температуры приводит к возрастанию констант ассоциации и предельной эквивалентной электропроводности растворов $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ вследствие снижения степени самоассоциации и разрушения структуры сульфолана.

Особенностью сульфолановых растворов бис-(трифторметансульфонил)имида лития является склонность к образованию переохлажденных растворов.

Таким образом, по совокупности физико-химических, электрохимических и термических свойств растворы бис-(трифторметансульфонил)имида лития могут рассматриваться как перспективные электролитные системы для среднетемпературных энергоемких литий-ионных и литиевых накопителей электрической энергии.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 122031400252-2 «Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии», на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с использованием животных и людей в качестве объектов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Younesi R., Veith G.M., Johansson P. et al.* // *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8. P. 1905. <https://doi.org/10.1039/C5EE01215E>
2. *Бушкова О.В., Ярославцева Т.В., Добровольский Ю.А.* // *Электрохимия*. 2017. Т. 53. № 7. С. 763. [*Bushkova O.V., Yaroslavtseva T.V., Dobrovolsky Y.A.* // *Russ. J. Electrochem.* 2017. V. 53. № 7. P. 677. <https://doi.org/10.7868/S0424857017070015>]
3. *Flamme B., Garcia G.R., Weil M. et al.* // *Green Chem.* 2017. V. 19. P. 1828. <https://doi.org/10.1039/C7GC00252A>
4. *Xu K.* // *Chemical Reviews*. 2004. V. 104. № 10. P. 3303. <https://doi.org/10.1021/cr030203g>
5. *Zhang H., Han H., Cheng X. et al.* // *J. Power Sources*. 2015. V. 296. P. 142. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.026>
6. *Krause L.J., Lamanna W., Summerfield J. et al.* // *J. Power Sources*. 1997. V. 68. P. 320. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02517-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02517-2)
7. *Abouimrane A., Ding J., Davidson I.J.* // *J. Power Sources*. 2009. V. 189. P. 693. <http://doi:10.1016/j.jpowsour.2008.08.077>
8. *Yoon S., Lee Y.-H., Shin K.-H., Cho S.B., Chung W.J.* // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 145. P. 170. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.007>
9. *Shigenobu K., Sudoh T., Tabuchi M. et al.* // *J. Non-Cryst. Solids: X*. 2021. V. 11–12. 100071. <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2021.100071>
10. *Reddy V.P., Smart M.C., Chin K.B. et al.* // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005. V. 8. № 6. A294. [doi:10.1149/1.1904466](https://doi.org/10.1149/1.1904466)
11. *Han H.-B., Zhou S.-S., Zhang D.-J. et al.* // *J. Power Sources*. 2011. V. 196. P. 3623. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.040
12. *Dahbi M., Ghamouss F., Tran-Van F. et al.* // *J. Power Sources*. 2011. V. 196. P. 9743. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.07.071
13. *Seo D.M., Borodin O., Balogh D. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2013. V. 160. № 8. A1061. DOI: 10.1149/2.018308jes
14. *Horwitz G., Rodriguez C., Factorovich M., Corti H.R.* // *J. Phys. Chem. C*. 2019. V. 123. P. 12081. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00864>
15. *Shigenobu K., Dokko K., Watanabe M., Ueno K.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 15214. DOI: 10.1039/d0cp02181d
16. *Maeyoshi Y., Ding D., Kubota M. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. № 29. P. 25833. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b05257>
17. *Wu F., Zhou H., Bai Y. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. V. 7. № 27. P. 15098. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04477>
18. *Flamme B., Światowska J., Haddad M. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. 070508. DOI: 10.1149/1945-7111/ab63c3
19. *Wu W., Bai Y., Wang X., Wu C.* // *Chin. Chem. Lett.* 2021. V. 32. P. 1309. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.10.009>
20. *Su C.-C., He M., Amine R. et al.* // *Nano Energy*. 2021. V. 83. 105843. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105843>
21. *Xu K., Angell C.A.* // *J. Electrochem. Soc.* 2002. V. 149. № 7. A920. DOI: 10.1149/1.1483866

22. Xu K., Angell C.A. // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. № 4. L70. DOI: 10.1149/1.1838419
23. Abouimrane A., Belharouak I., Amine K. // Electrochem. Commun. 2009. V. 11. P. 1073. DOI: 10.1016/j.elecom.2009.03.020
24. Flamme B., Haddad M., Phansavath P. et al. // Chem. ElectroChem. 2018. V. 5. P. 2279. DOI: 10.1002/celc.201701343
25. Hofmann A., Kaufmann C., Müller M., Hanemann T. // Int. J. Mol. Sci. 2015. V. 16. P. 20258. DOI:10.3390/ijms160920258
26. Ugata Y., Tatara R., Mandai T. et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2021. V. 4. P. 1851. <https://dx.doi.org/10.1021/acsaem.0c02961>
27. Ugata Y., Shigenobu K., Tatara R. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. P. 21419. <https://doi.org/10.1039/D1CP02946K>
28. Zhang T., Porcher W., Paillard E. // J. Power Sources. 2018. V. 395. P. 212. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.077>
29. Каюмов Р.Р., Шмыглева Л.В., Евщик Е.Ю. и др. // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 8. С. 507. DOI: 10.31857/S0424857021060049 [Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Evshchik E.Y. et al. // Russ. J. Electrochem. 2021. V. 57. № 8. P. 911. DOI: 10.1134/S1023193521060045]
30. Ock J.-Y., Fujishiro M., Ueno K. et al. // ACS Omega. 2021. V. 6. P. 16187. DOI: 10.1021/acsomega.1c02161
31. Hess S., Wohlfahrt-Mehrens M., Wachtler M. // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. № 2. A3084. DOI: 10.1149/2.0121502jes
32. Ding M.S., Xu K., Jow T.R. // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. V. 62. P. 177. DOI: 10.1023/A:1010175114578
33. Rycerz L. // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 113. P. 231. DOI: 10.1007/s10973-013-3097-0
34. Резницких О.Г., Истомина А.С., Борисевич С.С. и др. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 6. С. 867. [Reznitskikh O.G., Istomina A.S., Borisevich S.S. et al. // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 6. P. 1121. DOI: 10.1134/S0036024421060224].
35. Шеина Л.В., Иванов А.Л., Карасева Е.В., Колосницын В.С. // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 12. С. 743. [Sheina L.V., Ivanov A.L., Karaseva E.V., Kolosnitsyn V.S. // Russ. J. Electrochem. 2021. V. 57. № 12. P. 1138. DOI: 10.1134/S1023193521120065].
36. Фялков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.
37. Monica M.D., Jannelli L., Lamanna U. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 3. P. 1068. DOI: org/10.1021/j100849a050.
38. Jannelli L., Lopez A., Jarenti R., Silvestri L. // J. Chem. Eng. Data. 1982. V. 27. P. 28. DOI: 10.1021/je00027a008.
39. Doman'ska U., Moollan W.C. // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. P. 261. DOI: 10.1021/je950236w.

УДК 544.35

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ ИЗОМЕРИИ ПИРИДИНМОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ИХ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

© 2024 г. Е.Ю. Тюнина^{а, *}, Г.Н. Тарасова^а

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Российская академия наук, Иваново, 153045, Россия

**E-mail: tey@isc-ras.ru*

Поступила в редакцию 28.06.2023

После доработки 28.09.2023

Принята к публикации 04.10.2023

Методом денсиметрии исследованы особенности межмолекулярных взаимодействий структурных изомеров пиридинмонокарбонной кислоты (РА, НА, INA) в водных буферных растворах при изменении температуры от 288.15 К до 313.15 К. На основе экспериментальных значений плотности растворов определены кажущиеся молярные объемы пиколиновой (РА), никотиновой (НА) и изоникотиновой (INA) кислот в буферном растворе (рН 7.4), концентрационные зависимости которых носят линейный характер. Определены парциальные молярные объемы и расширяемости при бесконечном разбавлении, а также их производные по температуре, значения которых свидетельствуют о структурно-разрушающем поведении изомеров PyCOOH в буферных растворах. Выявлено, что подобное воздействие на структуру буферного раствора уменьшается в ряду $\text{РА} \rightarrow \text{НА} \rightarrow \text{INA}$, а буферный раствор INA относится к более структурированным системам среди исследуемых растворов.

Ключевые слова: плотность, кажущийся молярный объем, парциальный молярный объем, расширяемость, изомеры пиридинмонокарбонной кислоты, фосфатный буфер.

DOI: 10.31857/S0044453724030105, EDN: QPIGNR

Важнейшими представителями шестичленных гетероциклических соединений с одним гетероатомом являются азотсодержащие гетероциклы, к которым относится пиридин и его производные [1–3]. Среди них выделяются биологически активные монокарбонные производные пиридина. В зависимости от положения карбоксильной группы в пиридиновом кольце различают 2-, 3- и 4-пиридинмонокарбонные кислоты, которые известны как пиколиновая (РА), никотиновая (НА) и изоникотиновая (INA) кислоты соответственно.

Пиридинкарбонные кислоты и их производные являются ценным сырьем для производства фармацевтических препаратов, агрохимикатов, красителей, косметики и др. [4–6], что стимулирует исследование их физико-химических и биологических свойств как экспериментальными, так и теоретическими методами [7, 8–11]. Особый интерес вызывает изучение

влияния региоизомерии на различные их физико-химические свойства [6, 11–14].

Пиколиновая и изоникотиновая кислоты по своим свойствам отличаются от никотиновой кислоты. Так, растворимость в воде изоникотиновой кислоты в ~10 раз меньше, чем никотиновой кислоты [7]. В результате влияния гетероатома пиридинкарбонные кислоты являются более сильными кислотами, чем бензойная кислота [15]. В молекулах пиколиновой и изоникотиновой кислот карбоксильная группа находится в сопряжении с гетероатомом (азотом), поэтому эти кислоты проявляют более сильные кислотные свойства, чем никотиновая кислота [3]. Эффект региоизомерии проявляется и в том, что молекула пиколиновой кислоты имеет три наиболее стабильных конформера (один с внутримолекулярной водородной связью и два без водородной связи), никотиновая кислота может существовать в двух

конформерах, различающихся ориентацией карбоксильной группы, тогда как описан только один стабильный конформер для изоникотиновой кислоты [16].

Вследствие наличия в структуре молекул кислотного ($-\text{COOH}$) и основного ($-\text{N}=\text{}$) центров пиридинмонокарбоновые кислоты являются амфотерными соединениями. В кристаллическом состоянии и частично в растворах они существуют в виде цвитте-рионов. Следует отметить, что функциональная активность пиридинкарбоновых кислот может зависеть от природы сольватационных взаимодействий в растворах. Наиболее чувствительными к изменению сольватации (гидратации) молекул растворенных веществ и их взаимодействий в водном растворе под действием температуры и кислотности среды являются объемные свойства растворов [17]. До настоящего времени влияние структурной изомерии пиридинкарбоновых кислот на объемные характеристики их буферных растворов не исследовано, несмотря на важность этих эффектов при оценке реакционной способности молекул органических соединений, а также на актуальность использования буферных систем (pH 7.4), приближающих раствор к физиологически значимым средам [18, 19]. Задачей настоящего исследования является использование методов денсиметрии для выявления особенностей межмолекулярных взаимодействий PA, NA, INA в водном буферном растворе (pH 7.4) и влияния на них изомерии молекул PyCOOH в широком интервале температур и концентраций. Обсуждение рассчитанных кажущихся молярных объемов и предельных парциальных молярных объемов и их температурных производных проведено на основе рассмотрения взаимодействий растворенное вещество – растворитель и растворенное вещество – растворенное вещество в рамках подходов Фрэнкса, Гэрни и Хеплера [20–22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали никотиновую (NA), пиколиновую (PA) и изоникотиновую (INA) кислоты (табл. 1). Образцы сушили при 356 К в вакуумном шкафу в течение 48 ч непосредственно перед использованием. Исследования проводили в водном буферном

растворе, содержащем $0.0416 \text{ моль/кг}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ и $0.2049 \text{ моль/кг}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$, при pH 7.4. Значения pH растворов фиксировали цифровым pH-метром Mettler Toledo, модель Five-Easy. Все растворы приготовлены весовым методом, с использованием весов Sartorius-ME215S (с точностью взвешивания $1 \times 10^{-5} \text{ г}$). Погрешность приготовления растворов нужной концентрации не превышала $\pm 2 \times 10^{-4} \text{ моль/кг}^{-1}$.

Измерения плотности исследуемых растворов выполнены на цифровом вибрационном денсиметре DMA-5000M (Anton Paar, Австрия) при температурах: 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15 и 313.15 К. Два встроенных платиновых термометра Pt100 в сочетании с элементами Пельтье обеспечивали термостатирование образца внутри ячейки с погрешностью $5 \times 10^{-3} \text{ К}$. Перед каждой серией измерений проводили калибровку ячейки сухим воздухом и дважды дистиллированной дегазированной водой при атмосферном давлении. Денсиметр обладает точностью измерения $\pm 1.0 \times 10^{-3} \text{ кг м}^{-3}$ и воспроизводимостью $\pm 3.0 \times 10^{-3} \text{ кг м}^{-3}$. Подробное описание процедуры измерения дано ранее [24]. Стандартная погрешность измерения плотности исследуемых растворов не превышала $\pm 6 \times 10^{-3} \text{ кг м}^{-3}$.

Экспериментальные данные по плотности (ρ) исследуемых растворов приведены в табл. 2–4. Как видно из таблиц, значения ρ уменьшаются с температурой и возрастают с концентрацией пиридинкарбоновой кислоты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

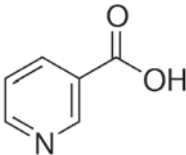
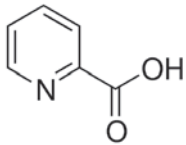
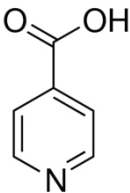
В водных растворах пиридинкарбоновые кислоты (NA, PA, INA) могут участвовать в кислотно-основных равновесиях и находиться в трех формах в зависимости от кислотности среды [15, 23]:



На рис. 1 представлены диаграммы долевого распределения ионных форм исследуемых пиридинкарбоновых кислот при изменении pH среды, полученные с помощью программы «RRSU», в основу которой заложен модифицированный метод Бринкли [25–27].

Показано, что они существуют преимущественно в катионной форме $[\text{H}_2\text{A}^{+}]$ в области

Таблица 1. Физико-химические характеристики и структура пиридинмонокарбоновых кислот

Вещество	M^a	CAS № ^б	Производитель	Содержание основного вещества ^в
Никотиновая кислота 	123.11 $pK_{a,1}^0 = 2.05 \pm 0.3^r$ $pK_{a,2}^0 = 4.81 \pm 0.03^r$	59-67-6	Sigma-Aldrich, Germany	³ 0.98
2-Пиколиновая кислота 	123.11 $pK_{a,1}^0 = 0.85 \pm 0.03^d$ $pK_{a,2}^0 = 5.15 \pm 0.05^d$	98-98-6	Aldrich	³ 0.99
Изоникотиновая кислота 	123.11 $pK_{a,1}^0 = 1.76 \pm 0.03^d$ $pK_{a,2}^0 = 4.89 \pm 0.05^d$	55-22-1	Aldrich	0.99

^a молекулярная масса, (кг кмоль⁻¹)^б регистрационный номер Chemical Abstract Service^в массовая доля (как указано производителем)^г константы ионизации никотиновой кислоты ($T = 298.15$ К, $I = 0$) [15]^д константы ионизации пиколиновой и изоникотиновой кислот ($T = 298.15$ К, $I = 0$) [23]Таблица 2. Плотность (ρ , г см⁻³) водных буферных растворов пиколиновой кислоты (РА) при разных концентрациях и температурах

m , моль/кг ⁻¹	288.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
0	1.030205	1.027540	1.025604	1.023352	1.022179
0.0035	1.030289	1.027617	1.025677	1.023419	1.022242
0.0070	1.030362	1.027687	1.025743	1.023479	1.022298
0.0103	1.030420	1.027742	1.025794	1.0123527	1.022343
0.0122	1.030455	1.027779	1.025825	1.023556	1.022372
0.0172	1.030533	1.027845	1.025884	1.023611	1.022426
0.0202	1.030560	1.027886	1.025919	1.023647	1.022461
0.0252	1.030600	1.027923	1.025958	1.023678	1.022490
0.0300	1.030618	1.027945	1.025991	1.023719	1.022522

Примечание. Состав фосфатного буфера: 0.0416 моль/кг⁻¹ NaH₂PO₄ / 0.2049 моль/кг⁻¹ Na₂HPO₄, pH 7.4. Концентрация компонентов буфера выражена в молях растворенного вещества на 1 кг чистой воды. Концентрация РА (m) выражена в молях растворенного вещества на 1 кг растворителя (буфера).

Таблица 3. Плотность (ρ , г см⁻³) водных буферных растворов никотиновой кислоты (НА) при разных концентрациях и температурах

m , моль/кг ⁻¹	288.15 К	293.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
0.0000	1.030205	1.028839	1.027540	1.025604	1.023352	1.022179
0.0076	1.030394	1.029017	1.027711	1.025769	1.023511	1.022331
0.0099	1.030442	1.029063	1.027756	1.025812	1.023551	1.022369
0.0125	1.030488	1.029105	1.027800	1.025848	1.023578	1.022397
0.0180	1.030571	1.029187	1.027871	1.025911	1.023650	1.022466
0.0200	1.030592	1.029211	1.027884	1.025921	1.023651	1.022469
0.0220	1.030606	1.029226	1.027907	1.025945	1.023660	1.022471
0.0249	1.030626	1.029240	1.027921	1.025950	1.023680	1.022490
0.0299	1.030646	1.029247	1.027931	1.025985	1.023703	1.022510
0.0319	1.030649	1.029250	1.027936	1.025981	1.023712	1.022520

Примечание. Состав фосфатного буфера: 0.0416 моль/кг⁻¹ NaH₂PO₄ / 0.2049 моль/кг⁻¹ Na₂HPO₄, pH 7.4. Концентрация компонентов буфера выражена в молях растворенного вещества на 1 кг чистой воды. Концентрация НА (m) выражена в молях растворенного вещества на 1 кг растворителя (буфера).

Таблица 4. Плотность (ρ , г см⁻³) водных буферных растворов изоникотиновой кислоты (INA) при разных концентрациях и температурах

m , моль/кг ⁻¹	288.15 К	293.15 К	298.15 К	303.15 К	308.15 К	313.15 К
0.0000	1.030205	1.028839	1.027540	1.025604	1.023352	1.022179
0.0069	1.030327	1.028955	1.027646	1.025705	1.023448	1.022270
0.0099	1.030367	1.028991	1.027684	1.025741	1.023482	1.022299
0.0125	1.030397	1.029021	1.027711	1.025764	1.023505	1.022325
0.0179	1.030448	1.029065	1.027757	1.025813	1.023550	1.022361
0.0200	1.030472	1.029082	1.027765	1.025818	1.023552	1.022366
0.0219	1.030474	1.029084	1.027767	1.025820	1.023554	1.022369
0.0249	1.030481	1.029093	1.027775	1.025829	1.023558	1.022374
0.0301	1.030505	1.029109	1.027792	1.025834	1.023570	1.022388

Примечание. Состав фосфатного буфера: 0.0416 моль/кг⁻¹ NaH₂PO₄ / 0.2049 моль/кг⁻¹ Na₂HPO₄, pH 7.4. Концентрация компонентов буфера выражена в молях растворенного вещества на 1 кг чистой воды. Концентрация INA (m) выражена в молях растворенного вещества на 1 кг растворителя (буфера).

(1.5–2.0) pH; при pH >6 – в анионной форме [A⁻]; при pH от 2.5 до 5.7 – в форме цвиттер-ионов [HA[±]], которые находятся в равновесии с молекулярной формой [HA]. Таким образом, в исследуемом водном фосфатном буферном растворе с pH 7.4 изомеры РуСООН принимают преимущественно форму анионов.

Экспериментальные значения плотности буферных растворов, содержащих пиридинокарбоновые кислоты, позволили вычислить кажущийся молярный объем изомеров РуСООН (V_ϕ) по уравнению [28]:

$$V_\phi = 1000(\rho_0 - \rho)/\rho\rho_0m + M/\rho, \quad (1)$$

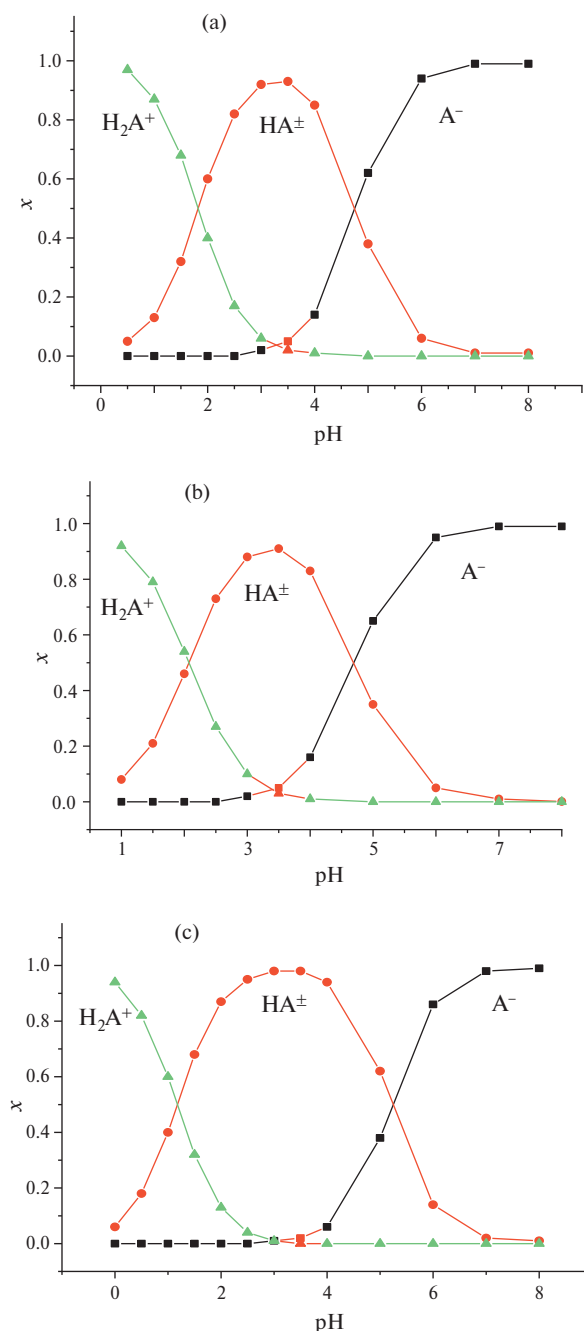


Рис. 1. Диаграммы мольно- долевого распределения ионных форм изомеров пиридинкарбоновой кислоты в зависимости от pH водного раствора: INA (а), NA (б), PA (в) (при $T = 298.15$ К, $I = 0$).

где ρ_0 и ρ — плотности растворителя (буфера) и раствора (PyCOOH — буфер) (г/см^3), m — молярная концентрация растворенного вещества PyCOOH (моль/кг^{-1}), M — его молекулярная масса. На рис. 2 представлены полученные зависимости $V_\phi = f(m)$ для исследуемых бинарных систем (PyCOOH — буфер). Кажущийся молярный объем изомеров V_ϕ увеличивается с ростом концентрации PyCOOH и температуры.

На основе результатов исследований объемных свойств водных растворов веществ различной химической природы [29–36] установлено, что для описания концентрационных зависимостей кажущихся молярных объемов V_ϕ в разбавленных водных растворах электролитов преимущественно используют уравнение Редлиха — Майера [37], а в разбавленных водных растворах неэлектролитов (аминокислот, аскорбиновой кислоты, глюкозы, фруктозы, производных мочевины и др.), в основном, применяют уравнение Мэсона [38], которое носит линейный характер. В настоящей работе показано (рис. 2), что линейность зависимости V_ϕ от m сохраняется для изомеров PA, NA и INA в водном буферном растворе в изученном интервале концентраций и при каждой температуре:

$$V_\phi = V_\phi^0 + b_V m, \quad (2)$$

где V_ϕ^0 — предельный кажущийся молярный объем, равный парциальному молярному объему при бесконечном разбавлении, b_V — постоянный коэффициент, соответствующий тангенсу угла наклона прямой. Полученные методом линейной регрессии значения V_ϕ^0 и b_V приведены в табл. 5. В литературе имеются данные по парциальным молярным объемам при бесконечном разбавлении двух пиридинкарбоновых кислот только в водных растворах, значения которых для NA изменяются от $(80.14 \text{ до } 83.73) \times 10^{-6} \text{ м}^3 \text{моль}^{-1}$ в интервале температур $(288.15 - 318.15) \text{ К}$ [29], а для PA определены при $T = 298.15 \text{ К}$: $83.9 \times 10^{-6} \text{ м}^3 \text{моль}^{-1}$ (из измерений плотности пикнометрическим методом) и $93 \times 10^{-6} \text{ м}^3 \text{моль}^{-1}$ (методом аддитивности инкрементов молярных объемов) [39].

Коэффициент корреляции (R) уравнения (2) изменялся от 0.965 до 0.994 для изученных систем.

$(\partial V_\phi^0 / \partial T)_p$ вычислено по соотношению: $(\partial V_\phi^0 / \partial T)_p = \beta + 2T\gamma$, где β и γ — константы из $V_\phi^0 = a + bT + gT^2$.

Предельные значения V_ϕ^0 при бесконечном разбавлении чувствительны к гидратации растворенных веществ PA, NA и INA, молекулы которых содержат гидрофильные и гидрофобные фрагменты. Сравнение V_ϕ^0 , полученных для растворов PyCOOH в буфере с аналогичными данными для других веществ в водных растворах [29–36], показало, что положительные

значения V_ϕ подтверждают присутствие взаимодействий между пиридинкарбоновой кислотой и растворителем. В фосфатном буфере (pH 7.4) основной формой существования изомеров $PyCOOH$ является анион ($[A^-]$: 99%, 99% и 98% соответственно для INA, NA и PA); присутствие молекулярной формы незначительно (1% для INA, NA и 2% для PA). Согласно модели Фрэнкса [20] о наличии гидратных сфер вокруг молекул и подходу Гэрни [21] об их перекрывании при взаимодействии растворенных веществ, в исследуемом водном фосфатном буферном растворе гидратированные молекулы $PyCOOH$, содержащие гидратированные неполярные фрагменты и гидратированные полярные ($=N-$, $-C=O$) и зарядные анионные группы ($-COO^-$), могут взаимодействовать с ионами электролита (Na^+ , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}), вблизи которых диполи молекул воды находятся под воздействием электростатических сил, что сопровождается перекрыванием их гидратных сфер и высвобождением части молекул воды в объем раствора. Таким образом, в буферном растворе будут преобладать гидрофильно-гидрофильные, ион-ионные и ион-гидрофильные взаимодействия, которые обусловлены, прежде всего, электростатическими силами и присутствием водородных связей между $PyCOOH$ и компонентами растворителя.

В уравнении (2) коэффициент b_V — эмпирическая константа, величина и знак которой зависят от размера и заряда молекул растворенного вещества, температуры и природы растворителя в исследуемом растворе [29]. Как показано в работах [28, 29, 39, 40], величину b_V можно использовать как меру ион-ионных (растворенное вещество — растворенное вещество) взаимодействий. Полученные коэффициенты b_V положительны, имеют большие значения, чем V_ϕ , и уменьшаются с ростом температуры для исследуемых изомеров $PyCOOH$ в буферном растворе. При изменении положения карбоксильной группы в пиридиновом кольце наблюдается тенденция увеличения значений V_ϕ и понижения значений b_V в ряду $NA \text{ ® } PA \text{ ® } INA$ (табл. 5), что может косвенно указывать на возрастание гидрофильности кислот в том же направлении [29]. По-видимому, *пара*-расположение полярной группы $-COOH$ и гетероатома (N) относительно друг друга в молекуле $PyCOOH$ более благоприятно для гидратации, а не для ион-ионных взаимодействий растворенного вещества.

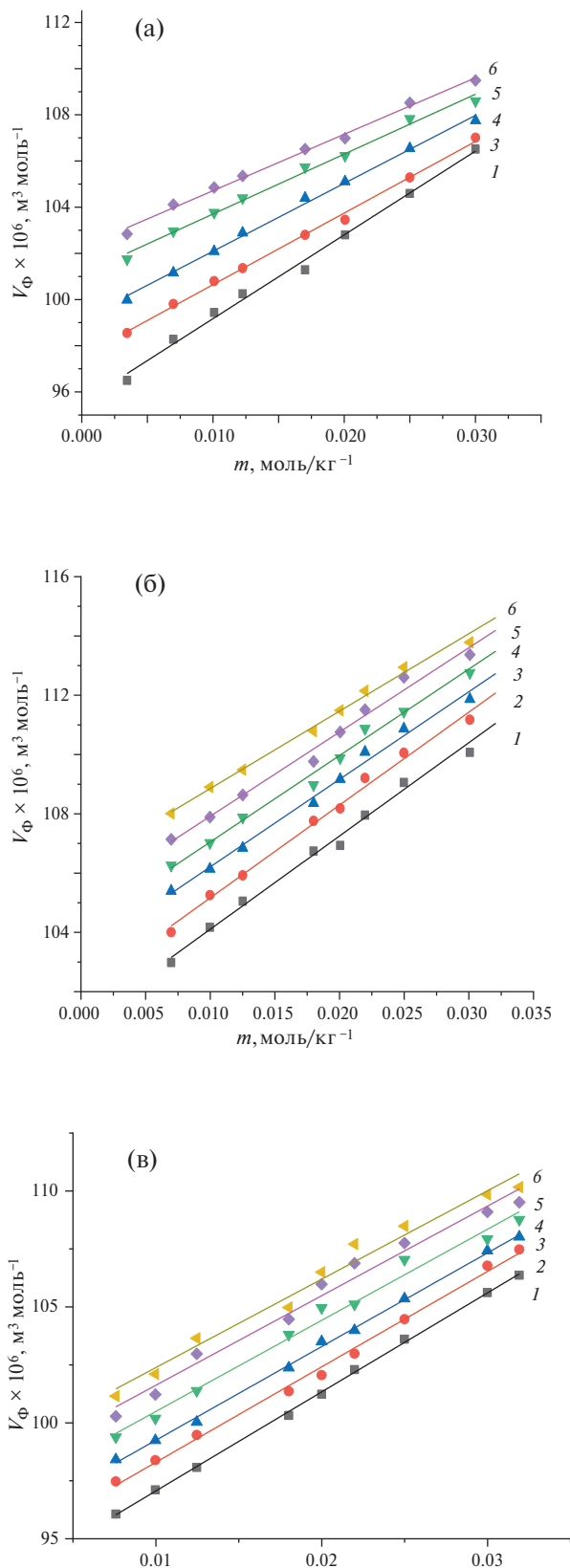


Рис. 2. Концентрационные зависимости кажущихся молярных объемов (V_ϕ) пиколиновой (а), изоникотиновой (б) и никотиновой (с) кислот в водном буферном растворе при температурах: 288.15 (1), 293.15 (2), 298.15 (3), 303.15 (4), 308.15 (5), 313.15 К (6).

Таблица 5. Предельные кажущиеся молярные объемы (V_ϕ^0) никотиновой (NA), пиколиновой (PN) и изоникотиновой (INA) кислот и значения их производных по температуре $(\partial V_\phi^0/\partial T)_p$ в водном буферном растворе при разных температурах

T, K	NA-буфер		РА-буфер		INA-буфер	
	$V_\phi^0 \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$	$(\partial V_\phi^0/\partial T)_p \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$V_\phi^0 \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$	$(\partial V_\phi^0/\partial T)_p \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$V_\phi^0 \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$	$(\partial V_\phi^0/\partial T)_p \times 10^6, \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$
288.15	92.79 ± 0.10 (427) ^a	0.280	95.04 ± 0.20 (362) ^a	0.314	100.95 ± 0.21 (314) ^a	0.251
293.15	94.18 ± 0.22 (411) ^a	0.261	96.65 -	0.305	102.03 ± 0.20 (313) ^a	0.236
298.15	95.20 ± 0.23 (404) ^a	0.242	98.12 ± 0.21 (310) ^a	0.288	103.25 ± 0.21 (295) ^a	0.221
303.15	96.53 ± 0.26 (392) ^a	0.221	99.46 ± 0.22 (294) ^a	0.272	104.13 ± 0.22 (291) ^a	0.207
308.15	97.74 ± 0.24 (386) ^a	0.203	101.01 ± 0.25 (269) ^a	0.251	105.07 ± 0.24 (272) ^a	0.192
313.15	98.42 ± 0.25 (378) ^a	0.181	102.10 ± 0.28 (252) ^a	0.240	106.24 ± 0.26 (254) ^a	0.178

^a В скобках приведены значения b_V ($b_V \times 10^6 / \text{м}^3 \text{ моль}^{-2} \text{ кг}$). Относительная погрешность расчета $u_r(b_V) = (2.6 - 3.5)\%$.

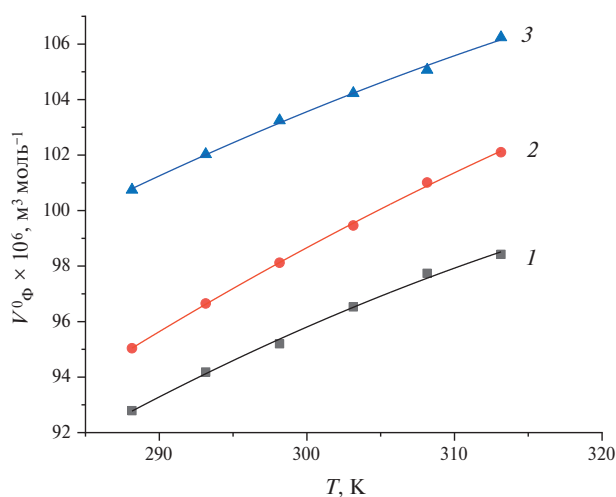


Рис. 3. Температурные зависимости парциальных молярных объемов V_ϕ^0 при бесконечном разбавлении для никотиновой (1), пиколиновой (2) и изоникотиновой (3) кислот в водном буферном растворе (рН 7.4).

Для описания эффектов температуры на парциальные молярные объемы при бесконечном разбавлении V_ϕ^0 использовано уравнение полинома второй степени:

$$V_\phi^0 = \alpha + \beta T + \gamma T^2, \quad (3)$$

где α , β и γ — константы, T — температура. Температурные зависимости $V_\phi^0 = f(T)$ для изомеров PyCOOH в буферном растворе приведены на рис. 3. Увеличение значений V_ϕ^0 с температурой обусловлено не только тепловым расширением, но и высвобождением части электрострикционно сжатой воды из «рыхлых» гидратных сфер анионов PyCOOH , что сопровождается увеличением объема раствора [20, 21, 41].

Дифференцирование уравнения (3) по температуре позволило вычислить парциальные молярные расширяемости (E_ϕ^0) при бесконечном разбавлении по соотношению (4):

$$E_\phi^0 = (\partial^\phi V^0 / \partial T)_p = \beta + 2\gamma T. \quad (4)$$

Значения коэффициентов уравнения (4) приведены в табл. 6 для исследуемых растворов. Величины E_ϕ^0 , представленные в табл. 5, положительны и понижаются с ростом температуры. Интересно отметить, что повышение температуры сильнее сказывается на изменении парциального молярного объема РА и NA, чем INA, о чем свидетельствуют значения E_ϕ^0 , которые понижаются в ряду $\text{РА} \rightarrow \text{NA} \rightarrow \text{INA}$. Как известно [22,

Таблица 6. Коэффициенты β и γ уравнения (4) и значения температурной производной парциальной молярной расширяемости $(\partial E_{\phi}^{\circ}/\partial T)_{\text{p}}$ для пиридинкарбоновых кислот в водном буферном растворе (pH 7.4)

Система	β , см ³ моль ⁻¹ К ⁻¹	$-\gamma$, см ³ моль ⁻¹ К ⁻²	$-(\partial E_{\phi}^{\circ}/\partial T)_{\text{p}}$, см ³ моль ⁻¹ К ⁻²
NA-буфер	1.4277	0.00191	0.00382
PA-буфер	1.2633	0.00163	0.00326
INA-буфер	1.1036	0.00148	0.00296

42, 43], в структурированных жидкостях первые производные $(\partial^{\circ}V^{\circ}/\partial T)_{\text{p}}$, как правило, меньше, чем для малоассоциированных систем. Можно полагать, что буферный раствор INA относится к более структурированным среди исследуемых систем. Рост температуры сопровождается при этом частичным разрушением структуры раствора, что, по-видимому, и приводит к снижению интенсивности роста парциального молярного объема с температурой.

Соотношение Хеплера:

$$(\partial C_{\text{p}}^{\circ}/\partial P)_{\text{T}} = -T(\partial^2 V_{\phi}^{\circ}/\partial T^2)_{\text{p}} \quad (5)$$

использовано для получения информации о воздействии пиридинкарбоновой кислоты на структуру растворителя [22].

Результаты, полученные ранее авторами [29–36] для водных растворов различных веществ, подтверждают предположение Хеплера о том, что отрицательные значения производной парциальной молярной расширяемости по температуре $(\partial E_{\phi}^{\circ}/\partial T)_{\text{p}} = (\partial^2 V^{\circ}/\partial T^2)_{\text{p}}$ характерны для структурно-разрушающего действия растворенного вещества в растворе, а ее положительные значения отражают структурно-образующее поведение вещества. Полученные нами отрицательные значения $(\partial E_{\phi}^{\circ}/\partial T)_{\text{p}}$, приведенные в табл. 6, указывают на структурно-разрушающую способность исследуемых изомеров PyCOOH, причем их воздействие на структуру буферного раствора уменьшается в ряду NA → PA → INA.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом денсиметрии получены экспериментальные значения плотности растворов трех изомеров пиридинмонокарбоновой кислоты в фосфатном буферном растворе (pH 7.4) в интервале концентраций ~ 0.003 – 0.031 моль/кг⁻¹ и температур 288.15–313.15 К. Рассчитаны кажущиеся молярные объемы (V_{ϕ}) изомеров NA, PA и INA, концентрационные зависимости

которых описываются линейным уравнением. Определены парциальные молярные объемы исследуемых веществ при бесконечном разбавлении (V_{ϕ}°) и значения коэффициентов b_V , которые соответственно увеличиваются и уменьшаются с ростом температуры в буферном растворе. Положительные значения V_{ϕ}° подтверждают присутствие преимущественно электростатических взаимодействий между анионными формами пиридинкарбоновых кислот, ионными компонентами буферного растворителя и молекулами воды без образования комплексов.

Выявлены эффекты структурной изомерии молекул исследуемых веществ на объемные свойства их водных буферных растворов. При изменении положения карбоксильной группы в пиридиновом кольце PyCOOH наблюдается тенденция понижения значений b_V и увеличение значений V_{ϕ}° в ряду NA → PA → INA, что позволяет предположить большую склонность к гидратации изоникотиновой кислоты, в молекуле которой полярные центры (–COOH, = N–) находятся в *пара*-положении, а их *орто*-положение в молекуле никотиновой кислоты более благоприятно для ион-ионных взаимодействий растворенного вещества.

Определены парциальные молярные расширяемости (E_{ϕ}°) и их производные по температуре $(\partial E_{\phi}^{\circ}/\partial T)_{\text{p}}$ при бесконечном разбавлении для исследуемых растворов. Показано, что повышение температуры сильнее сказывается на изменении парциального молярного объема PA и NA, чем INA. Можно полагать, что буферный раствор INA относится к более структурированным системам среди исследуемых растворов. Получены отрицательные значения $(\partial E_{\phi}^{\circ}/\partial T)_{\text{p}}$, которые свидетельствуют о структурно-разрушающей способности исследуемых изомеров PyCOOH, причем такое воздействие на структуру буферного раствора уменьшается в ряду NA → PA → INA.

Измерения плотности выполнены на оборудовании центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» ИХР РАН (<http://www.isc-ras.ru/ru/struktura/ckp>).

Работа выполнена в рамках фундаментальных научных исследований по теме № 122040 500040-6 Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьменок Н.М., Михаленок С.Г. Органическая химия. Гетероциклические соединения. Минск: изд-во БГТУ, 2015. 146 с.
2. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И., Зурабян С.Э. Биоорганическая химия. М.: «Гэотар-Медиа», 2011. 416 с.
3. Органическая химия: Учебник для вузов / Под ред. В.П. Черных. Харьков: Изд-во НФаУ, 2007. 776 с.
4. Lubicova L., Waisser K. // *Ces. Slov Farm.* 1997. V. 46. P. 99.
5. Westermarck K., Rensmo H., Lees A.C., Vos J.G., Siegbahn H. // *J. Phys. Chem.* 2002. V. 106B. P. 10108.
6. Rao D.R.M., Rawat N., Manna D. et al. // *J. Chem. Thermodynamics* 2013. V. 58. P. 432.
7. Abraham M.H., Acree Jr.W.E. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2013. V. 61. P. 74.
8. Seifriz I., Konzen M., Paula M.M.S. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 1999. V. 76. P. 153.
9. Ramesh G., Reddy B.V. // *J. Mol. Struct.* 2018. V. 1160. P. 271.
10. Al-Saif F.A., Al-Humaidi J.Y., Binjawhar D.N. et al. // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1218. P. 128547.
11. Swiderski G., Kalinowska M., Wilczewska A.Z. et al. // *Polyhedron*. 2018. V. 150. P. 97.
12. Marinković A.D., Drmanić S.Ž., Jovanović B.Ž. et al. // *J. Serb. Chem. Soc.* 2005. V. 70. P. 557.
13. Rao D.R.M., Rawat N., Sawant R.M. et al. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2012. V. 55. P. 67.
14. Gamov G.A., Kiselev A.N., Aleksandriiskii V.V. et al. // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 242. P. 1148.
15. Ashton L.A., Bullock J. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1982. V. 1. P. 1177.
16. Koczon P., Dobrowolski J.Cz., Lewandowski W., Mazurek A.P. // *J. Mol. Struct.* 2003. V. 655. P. 89.
17. Han F., Chalikian T.V. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 7219.
18. Kumar H., Singla M., Jindal R. // *J. Chem. Thermodynamic*. 2014. V. 70. P. 190.
19. Taha M., Lee M.-J. // *J. Chem. Thermodynamic*. 2009. V. 41. P. 705.
20. Franks F. *Water: A comprehensive treatise*. V. 3. New York: Plenum Press, 1973.
21. Gurney R.W. *Ionic processes in solution*. New York: McGraw Hill, 1953.
22. Hepler L.G. // *Can. J. Chem.* 1969. V. 47. P. 4613.
23. Lytkin A.I., Badelin V.G., Krutova O.N. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. V. 89. P. 2235.
24. Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Mezhevoi I.N. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2019. V. 131. P. 40.
25. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа, 1993. 112 с. [V.P. Vasiliev, V.A. Borodin, E.V. Kozlovsky. *Application of PC in chemical analytical calculations*. Moscow: Vysshaya Shkola, 1993.]
26. Meshkov A.N., Gamov G.A. // *Talanta*. 2019. V. 198. P. 200.
27. Tyunina E.Yu., Krutova O.N., Lytkin A.I. et al. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2022. V. 171. P. 106809.
28. Millero F.J., Knox J.H. // *J. Chem. Eng. Data* 1973. V. 18. P. 407.
29. Banipal T.S., Singh H., Banipal P.K. et al. // *Thermochim. Acta* 2013. V. 553. P. 31.
30. Liu J.L., Hakin A.W., Hedwig G.R. // *J. Chem. Thermodynamics* 2006. V. 38. P. 1640.
31. Banik I., Roy M.N. // *J. Mol. Liq.* 2012. V. 169. P. 8.
32. Kumar H., Sheetal, Sharma S.K. // *J. Solution Chem.* 2016. V. 45. P. 1.
33. Dhal K., Singh S., Talukdar M. // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 361. P. 119578.
34. Chakraborty N., Juglan K.C., Kumar H. // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 332. P. 115869.
35. Gupta J., Nain A.K. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2020. V. 144. P. 106067.
36. Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu. // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 310. P. 113134.
37. Redlich O., Meyer D.M. // *Chem. Rev.* 1964. V. 64. P. 221.
38. Masson D.O. // *Philosoph. Magazine* 1929. V. 8. P. 218.
39. Robinson R.A., Green R.W. // *J. Phys. Chem.* 1961. V. 65. P. 1084.
40. Dash J.K., Sahu M., Chakraborty M. et al. // *J. Mol. Liq.* 2000. V. 84. P. 215.
41. Patyar P., Kaur G. // *J. Solution Chem.* 2022. V. 51. P. 58.
42. Крумгальц Б.С., Герцберг Ю.И. и др. // *Журн. физ. химии*. 1971. Т. 45. С. 2352.
43. Nain A.K., Neetu P.R. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2013. V. 64. P. 172.

УДК 535.343.32: 535.372

ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ СОСТОЯНИЙ НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИ-ПАРА-БИФЕНИЛ- БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И ЕГО ДИМЕТИЛОВОГО ПРОИЗВОДНОГО

© 2024 г. Н.М. Сурин^а, Е.А. Свидченко^{а, *}, М.С. Скоротецкий^а, В.В. Попова^а,
М.С. Лясникова^б, В.А. Постников^{а, б}, Г.А. Юрасик^{а, б}, О.В. Борщев^{а, **}

^а Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

^б ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

*E-mail: evgensv@yandex.ru

**E-mail: borshchev@ispm.ru

Поступила в редакцию 23.06.2023

После доработки 22.09.2023

Принята к публикации 02.10.2023

Представлены результаты исследования фотофизических свойств линейных молекул на основе 2,1,3-бензотиадиазола: 4,7-ди([пара-бифенил]-4-ил)бензотиадиазол (Ph-Ph-BTD) и 4,7-бис(2,5-диметил-[1,1'-бифенил]-4-ил)бензотиадиазол (Ph-Xy-BTD). Описан синтез нового фенилксилольного производного бензотиадиазола Ph-Xy-BTD. Исследована термостабильность, установлены параметры плавления соединений Ph-Ph-BTD и Ph-Xy-BTD, определена их растворимость, и получены спектры поглощения растворов в *n*-гексане и ТГФ. Показано, что наличие боковых метильных заместителей в Ph-Xy-BTD приводит к снижению температуры плавления и увеличению растворимости, снижает вероятность и увеличивает энергию перехода между орбиталями основного и возбужденного состояний. Исследовано влияние сольватации на спектры, квантовый выход и время жизни флуоресценции соединений в ТГФ и *n*-гексане. Получены значения статических дипольных моментов в основном (ВЗМО) и возбужденном (НСМО) состояниях молекул Ph-Ph-BTD и Ph-Xy-BTD. Показано, что в процессе релаксации сольвата конформация возбужденного состояния (НСМО) изменяется и становится более плоской, чем конформация основного состояния (ВЗМО). Выявлена взаимосвязь между конформацией возбужденных состояний исследуемых соединений и полярностью растворителя.

Ключевые слова: спектр поглощения, спектр флуоресценции, квантовый выход флуоресценции, сольватохромизм, конформация, бензотиадиазол.

DOI: 10.31857/S0044453724030117, **EDN:** QPHGVU

ВВЕДЕНИЕ

Линейные сопряженные молекулы на основе 2,1,3-бензотиадиазола представляют большой интерес для органической электроники и фотоники. Присоединение к бензотиадиазольному фрагменту фениленовых, тиофеновых или оксазольных хромофорных групп в разных сочетаниях позволяет получать соединения с яркой флуоресценцией в диапазоне от 450 нм до 650 нм [1, 2]. При любых сочетаниях и положениях

сопряженных хромофорных групп относительно бензотиадиазольного фрагмента величина стоксового сдвига остается в пределах от 5000 до 7000 см⁻¹, а квантовый выход флуоресценции — от 60 до 90%. Благодаря этому молекулы на основе 2,1,3-бензотиадиазола можно использовать в самых разнообразных оптоэлектронных устройствах и физических установках. Так, линейные молекулы на основе 2,1,3-бензотиадиазола с числом фениленовых звеньев $n \geq 5$ обладают хорошими полупроводниковыми

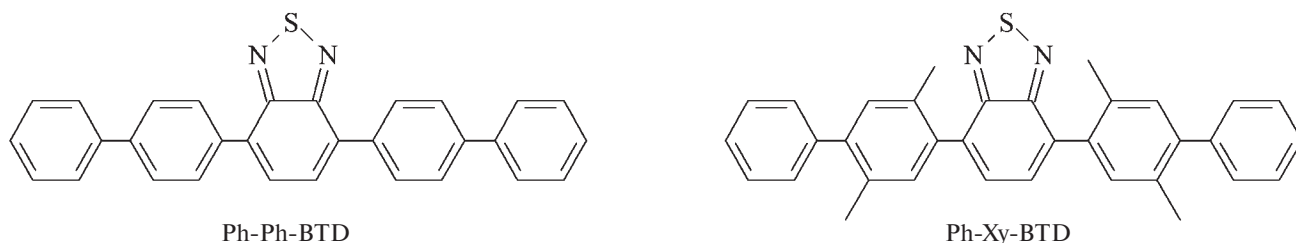


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений.

свойствами и потенциально могут быть использованы при создании электролюминесцентных устройств (светодиод, светоизлучающий транзистор). Однако они плохорастворимы и имеют довольно высокую температуру плавления [3]. Увеличить растворимость и понизить температуру плавления можно путем введения метильных заместителей. Растворимые люминофоры с низкой температурой плавления, большим стоксовым сдвигом и высоким квантовым выходом в первую очередь будут востребованы для фотоники. Они найдут широкое применение при создании новых эффективных пластических сцинтилляторов [4], в сцинтиллирующих и спектросмещающих световодах [5]. Их можно использовать для эффективного преобразования УФ-излучения в излучение видимого диапазона электромагнитных волн [6]. При исследовании потоков космических лучей и нейтринно высоких энергий применяют детекторы на основе жидких сцинтилляторов большого объема. Для получения высокой эффективности регистрации в них также используют люминофоры с большим стоксовым сдвигом, высоким квантовым выходом и хорошей растворимостью в органических растворителях [7].

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию электронных спектров, термических характеристик и растворимости 4,7-ди([*пара*-бифенил]-4-ил)бензотриазола (Ph-Ph-BTD) и его нового производного с боковыми метильными группами — 4,7-бис(2,5-диметил-[1,1'-бифенил]-4-ил)бензотриазола (Ph-Xy-BTD) (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Для исследования растворимости использовали *n*-гексан (ОСЧ) и тетрагидрофур (ТГФ) (ХЧ). Для исследования опико-флуоресцентных свойств растворов использовали спектрально чистые *n*-гексан и ТГФ.

Определение растворимости. Растворимость соединений в ТГФ и *n*-гексане определяли весовым методом.

Синтез и наработка Ph-Xy-BTD. 4,7-Бис(2,5-диметилфенил)-2,1,3-бензотриазол(2). 2-(2,5-Диметилфенил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксоборолан (1) (10.37 г; 44 ммоль) [8], 4,7-дибром-2,1,3-бензотриазол (6 г; 20 ммоль) и *тетраakis* (трифенилфосфин)палладия (70 мг; 0.07 ммоль) растворяют в 50 мл толуола и добавляют по 10 мл этанола и 2М р-ра Na_2CO_3 . Смесь нагревают до кипения и перемешивают в течение четырех дней. По данным ГПХ, содержание целевого продукта в реакционной смеси составило 75%. По завершении реакции нижний водный слой отбирают шприцом и упаривают реакционную смесь. Полученный осадок очищают методом колоночной хроматографии на силикагеле в толуоле и затем перекристаллизацией из *n*-гексана. Выход чистого соединения 2 составил 2.88 г (41.1%). Спектр ЯМР ^1H (J Гц, CDCl_3) δ м.д.: 2.12 (с, 6H); 2.45 (с, 6H); 7.26 (с, 2H), 7.52 (с, 2H), 7.84 (с, 2H).

4,7-Бис(4-йод-2,5-диметилфенил)-2,1,3-бензотриазол (3). Соединение 3 было получено путем адаптации описанной методики [9]. Для этого соединение 2 (1.24 мг; 3.6 ммоль), йод (915 мг; 3.6 ммоль) и HIO_3 (1.08 г; 6.1 ммоль) растворяют в смеси уксусная кислота — тетрахлорметан (25мл/5мл). Затем при перемешивании добавляют 3 мл H_2SO_4 30%, нагревают до 80 °C и перемешивают 2 часа. По окончании к реакционной смеси добавляют 200 мл дистиллированной воды и экстрагируют дважды хлористым метиленом (100 мл). Избыток йода нейтрализуют концентрированным раствором тиосульфата натрия. Объединенный органический слой промывают водой до нейтральной среды, сушат над Na_2SO_4 и упаривают летучие компоненты на роторном испарителе. После очистки колоночной хроматографией в смеси толуол-петролейный

эфир (1/5) выход соединения 3 с чистотой 96%, согласно данным ГПХ, составил 1.88 г (82%). Спектр ЯМР ^1H (J Гц, CDCl_3) δ м.д.: 2.12 (с, 6H); 2.45 (с, 6H); 7.26 (с, 2H), 7.52 (с, 2H), 7.84 (с, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3) δ м.д.: 19.64; 22.24; 124.96; 129.07; 132.36; 133.68; 133.98; 135.15; 135.87; 136.52; 153.94. Элементный анализ: найдено, %: C 44.07; H 3.43, I 42.39, S 5.29. Вычислено, %: C(44.32%) H(3.04%) I(42.57%) N(4.70%) S(5.38%).

4,7-Бис(2,5-диметилбифенил-4-ил)-2,1,3-бензотиадиазол (Ph-Xy-BTD). Соединение Ph-Xy-BTD было получено аналогично методике синтеза соединения 2 из фенилборной кислоты (368 мг; 3.0 ммоль), соединения 3 (600 мг; 1.0 ммоль), тетракис(трифенилфосфин)палладия (30 мг; 0,03 ммоль), 20 мл толуола, 3 мл этанола и 2М р-ра Na_2CO_3 . Реакционную смесь кипятят 10 ч, остужают, отбирают нижний водный слой и упаривают. После очистки колоночной хроматографией в смеси толуол-петролейный эфир (1/5) выход чистого соединения Ph-Xy-BTD составил 309 мг (61.8%). Спектр ЯМР Ph-Xy-BTD ^1H (J Гц, CDCl_3) δ м.д.: 2.24 (с, 6H); 2.33 (с, 6H); 7.28 (с, 2H), 7.33–7.30 (перекрывающиеся пики, 4H), 7.44 (м, 8H); 7.63 (с, 2H). Спектр ЯМР Ph-Xy-BTD ^{13}C (CDCl_3) δ м.д.: 19.92; 126.81; 128.07; 129.24; 129.32; 131.92; 132.20; 132.65; 133.79; 134.31; 136.41; 141.84; 142.05; 154.29. Элементный анализ: найдено, %: C 82.20, H 5.64, N 5.51, S 6.14. Вычислено, %: C(82.22%) H(5.68%) N(5.64%) S(6.46%).

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). Тепловые свойства соединений исследовались в диапазоне температур от 25 до 500 °C в алюминиевых тиглях методом синхронного термического анализа; одновременно измерялись тепловой поток (ДСК) и потеря массы (ТГА) на термоаналитическом комплексе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия). Эксперименты проводились на образцах поликристаллических порошков в потоке сухого аргона 70 мл/мин и при скорости нагрева и охлаждения 10 К/мин.

Измерение спектров поглощения и флуоресценции. Спектры поглощения молекулярных растворов в ТГФ и *n*-гексане измеряли на спектрофотометре UV-2501PC (Япония, Shimadzu). Спектры флуоресценции измеряли на спектрофотометре – спектрофлуориметре Флуоран-2

(ВНИИОФИ, Россия). При измерении спектров флуоресценции растворов использовали стандартные кварцевые кюветы 10×10 мм.

Измерение квантового выхода флуоресценции. Квантовый выход флуоресценции определяли по методу оптически разбавленных растворов [10]. В качестве флуоресцентных стандартов использовали растворы родамина 6Ж в этаноле $\text{QY}_F=0.95$ или РОРОР в циклогексане $\text{QY}_F=0.93$ [11] с оптической плотностью $e \times c \times l \leq 0.1$.

Измерения времени жизни флуоресценции. Кинетические зависимости флуоресценции соединений в ТГФ и *n*-гексане исследовали с помощью спектрофлуориметра с время-коррелированным счетом фотонов FluoTime 300 (PicoQuant, Германия). Измерения производились в кварцевой кювете 10×10 мм при 20 °C. Возбуждение флуоресценции производилось на длине волны $\lambda_{\text{ex}} = 375 \pm 2$ нм (лазерный диодный источник LDH 375). Сигнал регистрировали на длине волны максимума спектра флуоресценции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез исследуемых соединений

Синтез Ph-Ph-BTD проводили по методикам, описанным ранее [1]. Получение нового фенилксилольного производного бензотиадиазола Ph-Xy-BTD осуществляли комбинацией реакций кросс-сочетания Сузуки – Мияура и галогенирования (рис. 2). В целом следует отметить, что получение соединения 2 по реакции кросс-сочетания, видимо, осложнено стерически. В пользу этого говорят большое время проведения реакции (4 суток) и неполная конверсия исходных прекурсоров. Галогенирование ксилольного производного 2 за счет электроноакцепторного влияния бензотиадиазола затруднено. При бромировании молекулярным бромом не наблюдается селективного галогенирования, и, по данным ЯМР, смесь содержит в равных количествах оба изомера. Использование комбинации йод – йодноватая кислота позволяет селективно вводить галоген в паразоложение ксилола. На последней стадии после реакции Сузуки – Мияура и очистки методом колоночной хроматографии на силикагеле было получено чистое целевое соединение Ph-Xy-BTD.

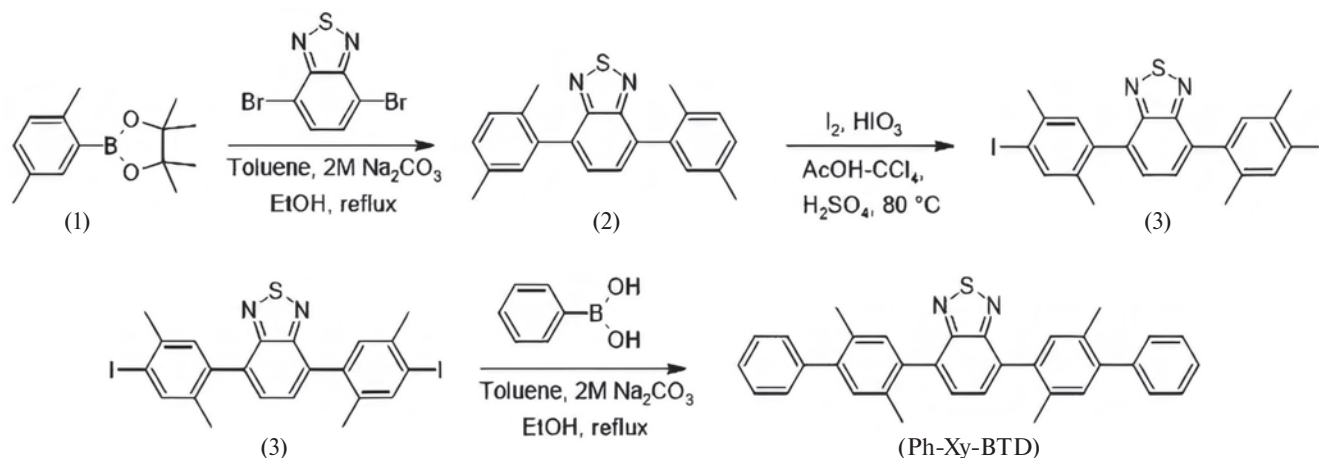


Рис. 2. Схема синтеза соединения Ph-Xy-BTD.

Таблица 1. Параметры плавления (температура T_m и энтальпия ΔH_m), термической стабильности и растворимость S соединений в *n*-гексане и ТГФ

Вещество	M , г/моль	T_m , °C	ΔH_m , кДж/моль	$T_{5\%}$, °C	S , г/л	
					<i>n</i> -гексан	ТГФ
Ph-Ph-BTD	440.6	247	44.5	372	0.005	1.66
Ph-Xy-BTD	496.7	230	41	363	0.19	>20

Обозначения: $T_{5\%}$ – температура, при которой потеря массы образца составляет 5%.

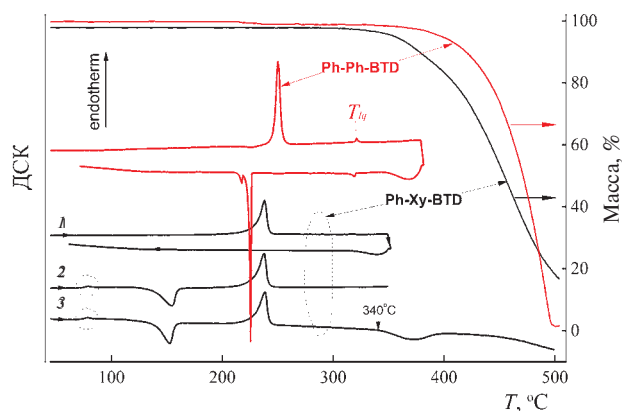


Рис. 3. Кривые ДСК и ТГА Ph-Ph-BTD и Ph-Xy-BTD (1–3). Кривые ДСК (1, 2) соответствуют двум последовательным термоциклам нагрева и охлаждения образца Ph-Xy-BTD.

Исследование параметров плавления, термической стабильности и растворимости

Результаты исследования параметров плавления, термической стабильности и растворимости соединений представлены в табл. 1. Кривые ДСК и ТГА исследуемых соединений

представлены на рис. 3. Ранее параметры плавления и термическая стабильность Ph-Ph-BTD были исследованы в работе [1].

Температура и теплота плавления Ph-Ph-BTD, уточненные в наших условиях, согласуются с ранее полученными данными [1]. Установлено наличие жидкокристаллического перехода при $T_{lq} = 321$ °C с энтальпией $\Delta H_{lq} = 1.0$ кДж/моль (рис. 3). При охлаждении расплава обратный ЖК-переход происходит с небольшим фазовым переохлаждением в 1–2 °C, а стремительная кристаллизация расплава происходит на 20–25 °C ниже температуры плавления (рис. 3).

Плавление Ph-Xy-BTD происходит при более низкой температуре, однако с близким значением молярной энтальпии фазового перехода (табл. 1). При охлаждении перегретого расплава вплоть до комнатной температуры не наблюдается его кристаллизации (кривая 1, рис. 3) и вещество, по-видимому, переходит в аморфное состояние. При повторном нагреве данного образца в интервале 70–80 °C на кривой ДСК (кривая 2, рис. 3) наблюдается малый эндотермический эффект, который, вероятно, характеризует процесс

расстеклования ($\Delta H_g = 1.2$ кДж/моль). В ходе дальнейшего нагрева при 139 °С наблюдается крупный экзотермический эффект, связанный с кристаллизацией жидкой фазы, и далее при 230 °С вновь образец плавится.

Соединение Ph-Ph-BTD проявляет более высокую термическую стабильность: потеря образцом 5% массы в атмосфере азота наблюдается при 393 °С, что почти на 40 °С выше, чем у Ph-Ху-BTD и у литературного значения [1]. При этом для Ph-Ху-BTD в районе 340 °С начинается процесс разложения, на что указывает экзотермический эффект на кривой ДСК, достигающий максимума около 370 °С (кривая 3, рис. 3). Для Ph-Ph-BTD практически полная потеря массы образца за счет испарения наступает при 495 °С. Для Ph-Ху-BTD при 500 °С в тигле наблюдается остаток около 17% от массы первоначального образца, что, судя по всему, может составлять смесь исходного вещества с продуктами разложения.

Таким образом, наличие боковых метильных групп в соединении Ph-Ху-BTD приводит к снижению температуры плавления и существенно повышает вязкость расплава, что приводит к стеклованию жидкой фазы при охлаждении. Термохимическая стабильность Ph-Ху-BTD ниже, чем у Ph-Ph-BTD, тем не менее в пределах до 300 °С можно говорить о хорошей устойчивости соединения к испарению и химической деградации.

По сравнению с Ph-Ph-BTD растворимость Ph-Ху-BTD в *n*-гексане выше в 38 раз, а в ТГФ — более чем в 12 раз (табл. 1). Таким образом, введение боковых метильных заместителей значительно увеличивает растворимость как в полярном, так и в неполярном растворителях.

Спектры поглощения растворов исследуемых соединений

Спектры молярного коэффициента экстинкции растворов Ph-Ph-BTD и Ph-Ху-BTD в *n*-гексане и ТГФ приведены на рис. 4. Замена фениленов (Ph), соединенных связью С-С с центральным ВТД-фрагментом, на ксилольные фрагменты (Ху) существенно меняет спектр поглощения (рис. 4). Максимум длинноволновой полосы поглощения Ph-Ху-BTD ($\lambda_{\max}^{\text{peak1}} = 363/364$ нм *n*-гексан/ТГФ) смещен в область больших частот на 2500 см^{-1} относительно

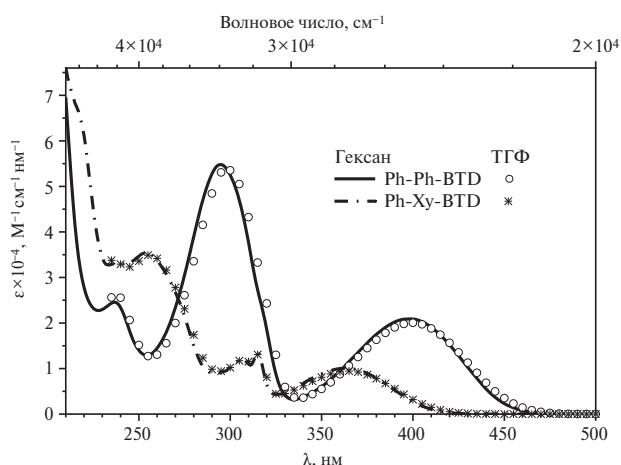


Рис. 4. Спектральное распределение коэффициента экстинкции Ph-Ph-BTD и Ph-Ху-BTD в *n*-гексане и в ТГФ.

максимума длинноволновой полосы поглощения Ph-Ph-BTD ($\lambda_{\max}^{\text{peak1}} = 398/399$ нм *n*-гексан/ТГФ). Таким образом, замена фениленов на ксилольные фрагменты увеличивает энергию перехода между орбиталями основного (*g*) и возбужденного (*e*) состояний с 2.77 эВ (Ph-Ph-BTD) до 3.02 эВ (Ph-Ху-BTD). Коэффициент экстинкции в максимуме длинноволновой полосы поглощения ($\epsilon_{\max}^{\text{peak1}}$) Ph-Ху-BTD по сравнению с соответствующим коэффициентом экстинкции Ph-Ph-BTD снижается почти в два раза как в *n*-гексане, так и в ТГФ (табл. 2). Более строгой характеристикой вероятности перехода между орбиталями основного (ВЗМО) и возбужденного (НСМО) состояний, чем коэффициент экстинкции в максимуме полосы поглощения, является сила осциллятора $f_{\text{osc}}^{g \rightarrow e}$. Величина силы осциллятора связана с молярным коэффициентом экстинкции простым соотношением [11, 12]:

$$f_{\text{osc}}^{g \rightarrow e} = 4.32 \cdot 10^{-9} n_{\text{abs}}^2 \int_{\tilde{\nu}} \epsilon_{ge}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}, \quad (1)$$

где $\epsilon_{ge}(\tilde{\nu})$ — спектр коэффициента экстинкции полосы, обусловленной переходом между орбиталями *g* и *e*; n_{abs} — показатель преломления растворителя, соответствующий спектральной области полосы поглощения.

В табл. 2 приведены рассчитанные по формуле (1) значения сил осцилляторов переходов, соответствующих длинноволновым полосам поглощения Ph-Ху-BTD и Ph-Ph-BTD. Сила осциллятора перехода между орбиталями

Таблица 2. Абсорбционные и флуоресцентные характеристики, полученные при исследовании растворов соединений Ph-Ph-BTD и Ph-Ху-BTD в ТГФ и *n*-гексане

Показатель	Ph-Ph-BTD		Ph-Ху-BTD	
	<i>n</i> -гексан	ТГФ	<i>n</i> -гексан	ТГФ
$\lambda_{\max}^{peak1} / \tilde{\nu}_{\max}^{peak1}$ нм/см ⁻¹	398/25130	399/25060	363/27550	364/27470
$\varepsilon_{\max}^{peak1}$, М ⁻¹ см ⁻¹	20900	20100	10100	9500
$f_{osc}^{g \rightarrow e}$	0.62	0.65	0.36	0.37
$\lambda_{\max}^{fluor}$, нм	498	514	455	475
QY_F , %	91	96	85	91
t_F , нс	4.8	6.0	6.1	7.8
k_r , нс ⁻¹	0.19	0.16	0.14	0.12
k_{nr} , нс ⁻¹	0.02	0.01	0.03	0.01
$f_{osc}^{e \rightarrow g}$	0.96	0.93	0.61	0.57
$\tilde{\nu}_{abs} - \tilde{\nu}_{fluor}$, см ⁻¹	5050	5600	5570	6420
μ_e , Д	5.22	5.22	6.71	6.71
μ_g , Д	0.49	0.49	0.45	0.45

основного и первого возбужденного состояния у Ph-Ху-BTD значительно меньше, чем у Ph-Ph-BTD: $f_{osc}^{g \rightarrow e}(PhXyBTD) = 0.365 \pm 0.015$, $f_{osc}^{g \rightarrow e}(PhPhBTD) = 0.635 \pm 0.015$. Таким образом, замена фениленовых фрагментов на ксилольные снижает вероятность перехода между орбиталями основного (*g*) и возбужденного (*e*) состояний в 1.74 раза (табл. 2).

В коротковолновой области спектры поглощения соединений Ph-Ph-BTD и Ph-Ху-BTD имеют еще большие различия. Интенсивная коротковолновая полоса, которая присутствует в спектре поглощения Ph-Ph-BTD ($I_{\max} = 295$ нм в *n*-гексане и 297 нм в ТГФ), в спектре Ph-Ху-BTD отсутствует. В спектре поглощения Ph-Ху-BTD на ее месте наблюдаются две полосы: I — максимум при 255 нм в *n*-гексане, при 256 нм в ТГФ; II — максимум при 315 нм в *n*-гексане, при 316 нм в ТГФ. Полоса II — структурная и имеет сходство с длинноволновой полосой поглощения молекулы ксилола (рис. 4). В интервале частот от 21000 см⁻¹ (476 нм) до 36700 см⁻¹ (272 нм) интегральный коэффициент экстинкции соединения Ph-Ху-BTD меньше, чем у соединения Ph-Ph-BTD,

а в интервале от 36700 см⁻¹ (272 нм) до 50000 см⁻¹ (200 нм) — больше. Интегральный коэффициент экстинкции во всем интервале от 21000 см⁻¹ до 50000 см⁻¹ практически одинаков. Таким образом, замена в соединении Ph-Ph-BTD фениленов на ксилольные фрагменты меняет значения энергий и вероятностей всех переходов между π -орбиталями. При этом интегральная вероятность, то есть сумма сил осцилляторов всех переходов, в интервале от 200 нм до 480 нм практически не меняется.

Изменение энергий и вероятностей электронных переходов связано с отклонением пространственного строения молекулы Ph-Ху-BTD от пространственного строения молекулы Ph-Ph-BTD. Причиной отклонения стало взаимное отталкивание атомов боковых метильных групп и атомов фрагментов, непосредственно с ними не связанных (фениленовых и бензотиадиазольного). Взаимное отталкивание привело к поворотам фрагментов по связям С-С и, следовательно, к изменению торсионных углов. Известно, что энергия взаимодействия π -электронов изменяется пропорционально квадрату косинуса угла поворота. При повороте

на 90° орбитали π -электронов перестают перекрываться [13, 14]. Таким образом, наблюдаемое уменьшение силы осциллятора длинноволнового перехода $f_{osc}^{g \rightarrow e}$ является прямым следствием уменьшения перекрывания орбит π -электронов. Смещение длинноволновой полосы поглощения в сторону больших частот свидетельствует о том, что в результате отклонения геометрии молекул Ph-Xy-BTD от геометрии молекул Ph-Ph-BTD энергия нижнего возбужденного состояния (НСМО) увеличивается на большую величину, чем энергия верхнего основного (ВЗМО) состояния [14].

Следует отметить, что влияние растворителя на спектры поглощения как Ph-Ph-BTD, так и Ph-Xy-BTD незначительно. Положение максимума длинноволновой полосы поглощения в спектрах Ph-Ph-BTD и Ph-Xy-BTD в ТГФ батохромно смещено менее чем на 100 см^{-1} ($< 1 \text{ нм}$) по сравнению с *n*-гексаном. Коэффициент экстинкции в максимуме длинноволновой полосы поглощения исследуемых соединений в ТГФ отличается от коэффициента экстинкции в *n*-гексане всего на 4–6%. В коротковолновой области заметных отличий между спектрами поглощения в ТГФ и в *n*-гексане также не наблюдается (рис. 4, табл. 2).

Флуоресценция. Влияние сольватации на конформационные состояния исследуемых соединений

На рис. 5 представлены нормированные спектры поглощения и флуоресценции растворов Ph-Ph-BTD и Ph-Xy-BTD в *n*-гексане и в ТГФ. Значения квантового выхода QY_F и времени жизни флуоресценции t_F приведены в табл. 2.

Спектры флуоресценции исследуемых соединений состоят из одной широкой бесструктурной полосы. Замена фениленов (Ph) на ксилольные фрагменты (Xy) приводит к гипсохромному смещению максимума флуоресценции Ph-Xy-BTD относительно максимума флуоресценции Ph-Ph-BTD.

Если спектры поглощения соединений Ph-Ph-BTD и Ph-Xy-BTD практически не зависят от полярности растворителя, то на спектры флуоресценции полярность растворителя оказывает заметное влияние. При переходе от неполярного растворителя (*n*-гексан) к полярному (ТГФ) положение максимумов спектров флуоресценции

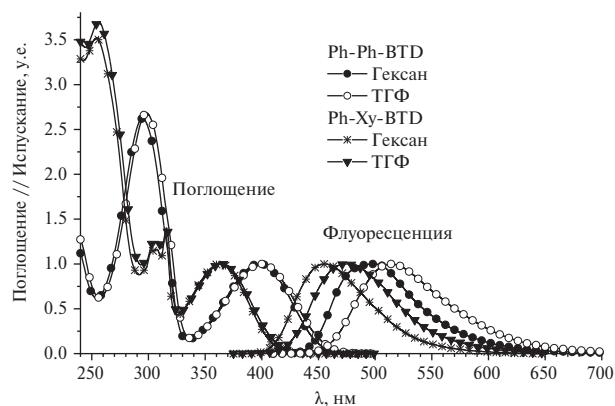


Рис. 5. Нормированные спектры поглощения и флуоресценции Ph-Ph-BTD и Ph-Xy-BTD в *n*-гексане и в ТГФ.

смещается на $700\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ в область больших длин волн. Величина стоксового сдвига $\tilde{\nu}_{abs} - \tilde{\nu}_{fluor}$ при этом возрастает (рис. 5, табл. 2).

Значения квантового выхода флуоресценции Ph-Xy-BTD в среднем на 6% меньше, чем квантового выхода флуоресценции Ph-Ph-BTD. Время жизни флуоресценции Ph-Xy-BTD на 29% больше, чем время жизни флуоресценции Ph-Ph-BTD (табл. 2). Влияние растворителя сказывается не только на положении спектра флуоресценции, но и на значениях квантового выхода и времени жизни флуоресценции соединений Ph-Ph-BTD и Ph-Xy-BTD. С ростом полярности растворителя квантовый выход флуоресценции соединений увеличивается на 5–7%, а время жизни — на 20–22% (табл. 2). В табл. 2 приведены также значения константы скорости флуоресценции (k_r) и константы синглет-триплетной конверсии (k_{nr}) соединений Ph-Ph-BTD и Ph-Xy-BTD в *n*-гексане и ТГФ. При переходе от *n*-гексана к ТГФ значения k_r снижаются на 18–20%, а k_{nr} — в 2–3 раза, чем и объясняется возрастание квантового выхода и времени жизни флуоресценции соединений Ph-Ph-BTD и Ph-Xy-BTD в ТГФ.

Рассмотрим наблюдаемые сольватохромные (сольватофлуорохромные) эффекты с позиций современной полуэмпирической теории сольватохромии [15, 16]. Для анализа смещения спектров флуоресценции, вызванного процессами неспецифической сольватации, предложен ряд выражений. Наиболее употребительными являются зависимости, полученные в работах [17–19]:

$$(\tilde{\nu}_{abs} - \tilde{\nu}_{fluor}) = \frac{2(\mu_g - \mu_e)^2}{chr^3} \times (F_1 - F_2) + (\tilde{\nu}_{abs}^0 - \tilde{\nu}_{fluor}^0), \quad (2)$$

$$(\tilde{\nu}_{abs} + \tilde{\nu}_{fluor}) = \frac{2(\mu_g^2 - \mu_e^2)}{chr^3} F_1 + (\tilde{\nu}_{abs}^0 + \tilde{\nu}_{fluor}^0), \quad (3)$$

где μ_g и μ_e – статические дипольные моменты молекул в основном (g) и возбужденном (e) состояниях соответственно; ϵ_D и n – диэлектрическая проницаемость и показатель преломления растворителя; $F_1 = \frac{\epsilon_D - 1}{\epsilon_D + 2}$ и $F_2 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ – обобщенные функции полярности растворителя; r – радиус Онзангера; c и h – скорость света и постоянная Планка.

Линейная зависимость величины стоксового сдвига от разности обобщенных функций полярности растворителей ($F_1 - F_2$) (2) позволяет

получить значения $\frac{2(\mu_g - \mu_e)^2}{chr^3}$ и вычислить величину разности дипольных моментов m_g и m_e .

Величину $\frac{2(\mu_g^2 - \mu_e^2)}{chr^3}$ можно получить из линейной зависимости удвоенной частоты 0-0 перехода $2\tilde{\nu}_{0-0} = \tilde{\nu}_{abs} + \tilde{\nu}_{fluor}$ от значений функции F_1 для n -гексана и ТГФ (3). Радиус Онзангера r можно вычислить в предположении равенства объема молекулы объему сферы Онзангера. Имея значения $(\mu_g - \mu_e)^2$ и $(\mu_g^2 - \mu_e^2)$, легко получить значения μ_g и μ_e (табл. 2). В основном состоянии дипольный момент Ph-Ph-BTD несколько больше, чем дипольный момент Ph-Ху-BTD (на 8%). В возбужденном состоянии дипольный момент Ph-Ху-BTD на 29% больше, чем у Ph-Ph-BTD. Резкое, более чем в 10 раз, возрастание дипольного момента исследуемых соединений в возбужденном состоянии приводит к быстрой межмолекулярной релаксации и переходу сольвата (растворенная молекула + молекулы растворителя) в новое равновесное состояние.

В процессе межмолекулярной релаксации может измениться не только конфигурация сольватной оболочки (молекулы растворителя), но и конформация растворенной молекулы. Легче всего изменение конформации происходит в результате поворота по связи с выводом одной части молекулы из плоскости остальной ее части (изменение торсионных углов). Конформация молекулы напрямую связана

с энергией и вероятностью (сила осциллятора) перехода между электронными состояниями. Сила осциллятора флуоресцентного перехода $f_{osc}^{e \rightarrow g}$ связана с константой скорости флуоресценции k_r следующим выражением [20, 21]:

$$k_r = 0.667 \cdot \left(\frac{q_g}{q_e} \right) \cdot f_{osc}^{e \rightarrow g} \cdot \frac{\int A(\tilde{\nu}) \frac{d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}}}{\int F(\tilde{\nu}) \frac{d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^3}}, \quad (4)$$

где $A(\tilde{\nu}) = \epsilon(\tilde{\nu}) / \int_{\tilde{\nu}} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ и $F(\tilde{\nu}) = F(\tilde{\nu}) / \int_{\tilde{\nu}} F(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ – нормированные к единице спектры поглощения и квантовой флуоресценции ($\int_{\tilde{\nu}} A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1$ и $\int_{\tilde{\nu}} F(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 1$); q_g и q_e – мультиплетности основного и возбужденного состояний.

Формула (4) дает хорошее согласие с экспериментом в том случае, когда координаты ядер атомов в основном и возбужденном состояниях одинаковы. В этом случае $f_{osc}^{g \rightarrow e} = f_{osc}^{e \rightarrow g}$. Если за время жизни возбужденного состояния конформация молекулы существенно изменится, то сила осциллятора флуоресцентного перехода уже не будет равна силе осциллятора для перехода с поглощением: $f_{osc}^{g \rightarrow e} \neq f_{osc}^{e \rightarrow g}$.

Как отмечено выше, значение силы осциллятора $f_{osc}^{g \rightarrow e}$, соответствующее длинноволновой полосе в спектрах поглощения соединений Ph-Ph-BTD и Ph-Ху-BTD, практически не зависит от полярности растворителя. Следовательно, конформация основного (ВЗМО) состояния тоже практически не зависит от полярности растворителя: $f_{osc}^{e \rightarrow g}(THF) \cong f_{osc}^{e \rightarrow g}(hexane)$ (табл. 2). Предположим, что за время, меньшее времени жизни первого возбужденного (флуоресцентного) состояния, пространственное строение соединений Ph-Ph-BTD и Ph-Ху-BTD меняется. Подстановкой в формулу (4) экспериментальных значений k_r можно получить значение $f_{osc}^{e \rightarrow g}$, соответствующее флуоресцентным переходам в соединениях Ph-Ph-BTD и Ph-Ху-BTD. Соответствующее конформации возбужденного состояния спектральное распределение $A(\tilde{\nu})$ измерить нельзя. Поэтому при вычислении приведенных в табл. 2 значений $f_{osc}^{e \rightarrow g}$ мы использовали правило зеркальной симметрии спектров флуоресценции и поглощения.

Из сопоставления значений $f_{osc}^{g \rightarrow e}$ и $f_{osc}^{e \rightarrow g}$ следует, что в возбужденном состоянии молекулы Ph-Ph-BTD и Ph-Ху-BTD имеют более плоскую

конформацию, чем в основном состоянии (сила осциллятора перехода возрастает, см. табл. 2). В ТГФ возбужденному (НСМО) состоянию соответствует менее плоская конформация молекул Ph-Ph-BTD и Ph-Ху-BTD, чем в *n*-гексане: $f_{osc}^{e \rightarrow g}(THF) < f_{osc}^{e \rightarrow g}(hexane)$ (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительное исследование соединений Ph-Ph-BTD и Ph-Ху-BTD показало, что наличие боковых метильных заместителей в Ph-Ху-BTD приводит к снижению температуры плавления с 248 до 230 °С, существенному увеличению растворимости Ph-Ху-BTD как в полярном, так и в неполярном растворителях, снижает вероятность и увеличивает энергию перехода между орбиталями основного и возбужденного состояний.

Исследование влияния растворителей на спектры флуоресценции Ph-Ph-BTD и Ph-Ху-BTD показало, что при переходе в возбужденное состояние статические дипольные моменты соединений возрастают более чем на порядок (до 5–7 Д). Их резкое возрастание приводит к быстрой релаксации сольвата, в процессе которой конформация возбужденного состояния (НСМО) изменяется и становится более плоской, чем конформация основного состояния (ВЗМО). Конформация соединений Ph-Ph-BTD и Ph-Ху-BTD, соответствующая возбужденному состоянию (НСМО), менее плоская в ТГФ и более плоская в *n*-гексане. По этой причине константы скорости флуоресценции и интеркомбинационной конверсии в ТГФ меньше, чем в *n*-гексане: k_r в 1.17–1.19 раз, а k_{nr} в 2–3 раза. Однако квантовый выход и время жизни флуоресценции при этом увеличиваются, так как возрастание k_{nr} намного больше, чем k_r .

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00255) с использованием научного оборудования ЦКП «Структурная диагностика материалов» ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН и ЦКП «Центр исследования полимеров» ИСПМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skorotetcky M.S., Krivtsova E.D., Borshchev O.V. et al. // *Dyes Pigm.* 2018. V. 155. P. 284. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.03.043.
2. Postnikov V.A., Sorokina N.I., Kulishov A.A. et al. // *Acta Crystallogr. B.* 2022. V. 78. P. 261. DOI: 10.1107/S2052520622001846.
3. Postnikov V.A., Sorokina N.I., Kulishov A.A. et al. // *Ibid.* B. 2019. V. 75. P. 1076. DOI: 10.1107/S2052520619012484.
4. Ponomarenko S.A., Surin N.M., Borshchev O.V. et al. // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. 6549. DOI: 10.1038/srep06549.
5. Bravar A., Demets Y. // *JINST.* 2022. V. 17. P12020. DOI: 10.1088/1748-0221/17/12/P12020.
6. Aihara H., Borshchev O.V., Epifanov D.A. et al. *International Conference on New Photo-detectors.* 2015. Moscow, Troitsk, Russia. <https://pos.sissa.it/252/052/pdf>.
7. Sidorenkov A., Borshchev O., Fazliakhmetov A. et al. // *Eur. Phys. J. C.* 2022. V. 82. P. 1038. DOI: 10.1140/epjc/s10052-022-11017-1.
8. Sohn B.H., Lee K.Y. Electroluminescent polymer having fluorene pendant and electroluminescent device using the same: US Pat. US20020061420A1. Pub. date 23.05.2002.
9. Schlickum U., Decker R., Klappenberger F. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 35. P. 11778. DOI: 10.1021/ja8028119.
10. Demas J.N., Crosby G.A. // *J. Phys. Chem.* 1971. V. 75. № 8. P. 991. DOI: 10.1021/j100678a001.
11. Berlman I.B. *Handbook of florescence spectra of aromatic molecules.* 2nd ed. N.Y.: Academic Press: New York and London, 1971. 473 p.
12. Pauling L., Corey R.B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. V. 74. P. 3964. DOI: 10.1021/ja01135a531.
13. Dewar M.J.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. V. 74. P. 3341. DOI: 10.1021/ja01133a038.
14. Киприанов А.И., Дядюша Г.Г., Михайленко Ф.А. // *Успехи химии.* 1966. Т. 35. № 5. С. 823. DOI: 10.1070/RC1966v035n05ABEH001477 [Kiprianov A.I., Dyadyusha G.G., Mikhailenko F.A. // *Russian Chemical Reviews.* 1966. V. 35. № 5. P. 361. DOI: 10.1070/RC1966v035n05ABEH001477]
15. *Сольватохромия: Проблемы и методы* / Под ред. Бахшиева Н.Г. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1989. 321 с. [in Russian].
16. Liptay W. *Excited States.* V. 1, 2 / Ed. Lim E.C. New York. Academic Press, 1974.
17. Lippert E. // *Zeitschrift für Elektrochemie. Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie.* 1957. V. 61. № 8. P. 962. DOI: 10.1002/bbpc.19570610819.
18. McRae E.G. // *J. Phys. Chem.* 1957. V. 61. № 5. P. 562. DOI: 10.1021/j150551a012.
19. Mataga N., Kaifu Y., Koizumi M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1956. V. 29. № 4. P. 465. DOI: 10.1246/bcsj.29.465.
20. Birks J.B., Dyson D.J. // *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 1963. V. 275. № 1360. DOI: 10.1098/rspa.1963.0159.
21. Strickler S.J., Berg R.A. // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 37. P. 814. DOI: 10.1063/1.1733166.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.183

МЕХАНИЗМ СВЯЗИ НАНОКЛАСТЕРА ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА С АКВАИОНОМ КАЛЬЦИЯ

© 2024 г. Г.П. Михайлов^а

^аУфимский университет науки и технологий, 450076, Уфа, Россия

E-mail: gpmikhailov@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023

После доработки 30.06.2023

Принята к публикации 18.07.2023

Методом теории функционала плотности в приближении B3LYP/6-31g(d,p) выполнен расчет равновесной геометрии, волновых функций и проведено квантово-топологическое исследование электронной плотности супрамолекулярных комплексов $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{TiO}_2)_n]$ ($n = 1, 10-16$) и $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$ ($m = 2, 8-10$) с различным количеством молекул воды в гидратной оболочке кластера $(\text{TiO}_2)_{10}$. Установлено, что связывание акваиона кальция с изолированным $(\text{TiO}_2)_n$ или гидратированным $(\text{TiO}_2)_{10}$ происходит преимущественно за счет образования межмолекулярных водородных связей O-H...O молекул воды гидратной оболочки $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ с атомами кислорода кластера диоксида титана. Рассчитаны энергии, и показана высокая динамическая стабильность H-связей между акваионом кальция и нанокластером диоксида титана.

Ключевые слова: нанокластер, диоксид титана, акваион кальция, теория функционала плотности, водородная связь.

DOI: 10.31857/S0044453724030127, EDN: QPGBNL

Наноразмерные модификации диоксида титана используются в катализе (для извлечения соединений урана из морской воды и получения водорода), сорбции (очистки водных сред от широкого круга токсичных ионов и низкомолекулярных соединений) и медицине (очиститель водных и воздушных сред от органических загрязнителей и бактерий) [1]. Поскольку наночастицы диоксида титана используются преимущественно в виде водных суспензий, особый интерес представляет исследование их взаимодействия с молекулами воды в присутствии ионов металлов. Для биоактивации титановых имплантов важна имплантация их поверхности ионами Ca^{2+} [2]. В настоящее время разработаны титановые импланты с биоактивным гидрофильным кальцийфосфатным покрытием, нанесение которого происходит в водном растворе, содержащем ионы кальция и фосфата. Поэтому для дальнейшего усовершенствования биоактивных покрытий важна информация о прочности

связи гидратированного диоксида титана с акваионом кальция. Гидратированный диоксид титана TiO_2 в водном растворе может содержать различные количества связанных с титаном молекул воды и адсорбированные ионы металлов. «Квантовая теория атомов в молекулах» (QTAIM) [3] позволяет описать природу химических связей и провести анализ характеристик распределения электронной плотности в критических точках (КТ) (3, -1) разнообразных связей супрамолекулярных комплексов [4–6]. На примере комплексов, содержащих акваион кальция $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и кластеры диоксида титана $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 10-16$) или гидратированного $[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$ ($m = 2, 8-10$), в данной работе проведено квантово-химическое изучение природы связывания акваиона кальция с кластерами диоксида титана. Для кластеров $(\text{TiO}_2)_{10-16}$ большая часть атомов расположена на поверхности и реализуются различные окружения атома Ti атомами кислорода, что позволяет получить разнообразные

конфигурации взаимодействия фрагментов поверхности наночастицы диоксида титана с акваионом кальция.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Полная оптимизация геометрии супрамолекулярных комплексов синглетной электронной конфигурации была проведена методом теории функционала плотности в приближении B3LYP/6-31g(d,p) с использованием программного пакета GAUSSIAN 09 [7]. Для построения начальной геометрии структур кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 10-16$) использовались Z-матрицы, рассчитанные в приближении B3LYP/LANL2DZ [8]. Соответствие рассчитанных структур кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ минимумам на поверхности потенциальной энергии подтверждено отсутствием гармонических колебаний с мнимыми частотами. Визуализация и редактирование супрамолекулярных структур проводились с помощью программы ChemCraft [9]. Расчет молекулярных графов кластеров и анализ функции распределения электронной плотности проводились с помощью программного комплекса AIMAll [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оптимизированные геометрии $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, кластеров $(\text{TiO}_2)_n$, комплексов $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{TiO}_2)_n]$ и $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$

Акваион кальция в водной среде окружен гидратной оболочкой из шести молекул воды и представляет собой комплекс $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (симметрия T_h) с одинаковыми длинами связей Са—О. Для синглетной электронной конфигурации в приближении B3LYP/6-31g(d,p) рассчитанная частота 267 см^{-1} симметричного валентного колебания связи Са—О комплекса $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ близка к экспериментальному значению 283 см^{-1} в воде [11]. Длина связи Са—О, равная 2.42 Å , практически совпадает с экспериментальным значением 2.46 Å [12]. Связь Са—О настолько прочная [13], что в водной среде всегда шесть молекул воды находятся в тесном контакте с ионом кальция. Проведенная оптимизация геометрии $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ удовлетворительно воспроизводит экспериментальные значения длины, частоты симметричного валентного

колебания связи Са—О и была использована для моделирования супрамолекулярных комплексов акваиона кальция с дегидратированными кластерами $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 10-16$) и гидратированными $(\text{TiO}_2)_{10}$, содержащими различное количество молекул воды. Согласно экспериментальным данным [14], межатомное расстояние Ti—O в отдельной молекуле TiO_2 составляет порядка $(1.620 \pm 0.079) \text{ Å}$, а угол связи O—Ti—O равен $(110 \pm 15)^\circ$. Расчет длины и угла связи Ti—O в приближении B3LYP/6-31g(d,p) дает значения 1.63 Å и 110.8° соответственно, что практически совпадает с экспериментальными данными. Кластеры $(\text{TiO}_2)_n$ имеют квазисферическую форму с диаметром примерно $0.8-1 \text{ нм}$. При увеличении размеров $(\text{TiO}_2)_n$ длина внутрикластерных связей Ti—O приближается к расстоянию Ti—O в наноразмерных модификациях диоксида титана. Например, расчет оптимальной конфигурации $(\text{TiO}_2)_{15}$ со структурой рутил в приближении B3LYP/6-31g(d,p) дает длины внутрикластерных связей Ti—O в интервале $1.91-1.94 \text{ Å}$, что близко к экспериментальным значениям $1.95-1.98 \text{ Å}$ межатомного расстояния Ti—O для диоксида титана в рутильной форме [15]. Для кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ с четным числом $n = 10, 12, 14, 16$ реализуются структуры со связями, образованными 4-координированными атомами титана и 2-координированными атомами кислорода. Для нечетных значений $n = 11, 13, 15$ в структурах $(\text{TiO}_2)_n$ добавляются связи с участием 5- и 6-координированных атомов Ti [8]. В комплексах $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 1, 10-12$) без молекул воды, адсорбированных на поверхности $(\text{TiO}_2)_n$, возможны, кроме образования межмолекулярных Н-связей O—H...O, прямые контакты иона кальция с атомом кислорода диоксида титана и атома титана с атомом кислорода акваиона кальция (рис. 1, а, б). При этом возможна перестройка гидратной оболочки иона кальция (разрыв одной связи Са—О в гидратной оболочке акваиона и присоединение молекулы воды к $(\text{TiO}_2)_{10}$). При $n = 13-16$ реализуются оптимизированные конфигурации, при которых отсутствует разрыв связи Са—О и взаимодействие акваиона кальция с $(\text{TiO}_2)_n$ происходит посредством образования нескольких межмолекулярных Н-связей O—H...O (рис. 1, в).

Экспериментальные исследования [16, 17] и моделирование методом молекулярной динамики поверхности наночастиц диоксида

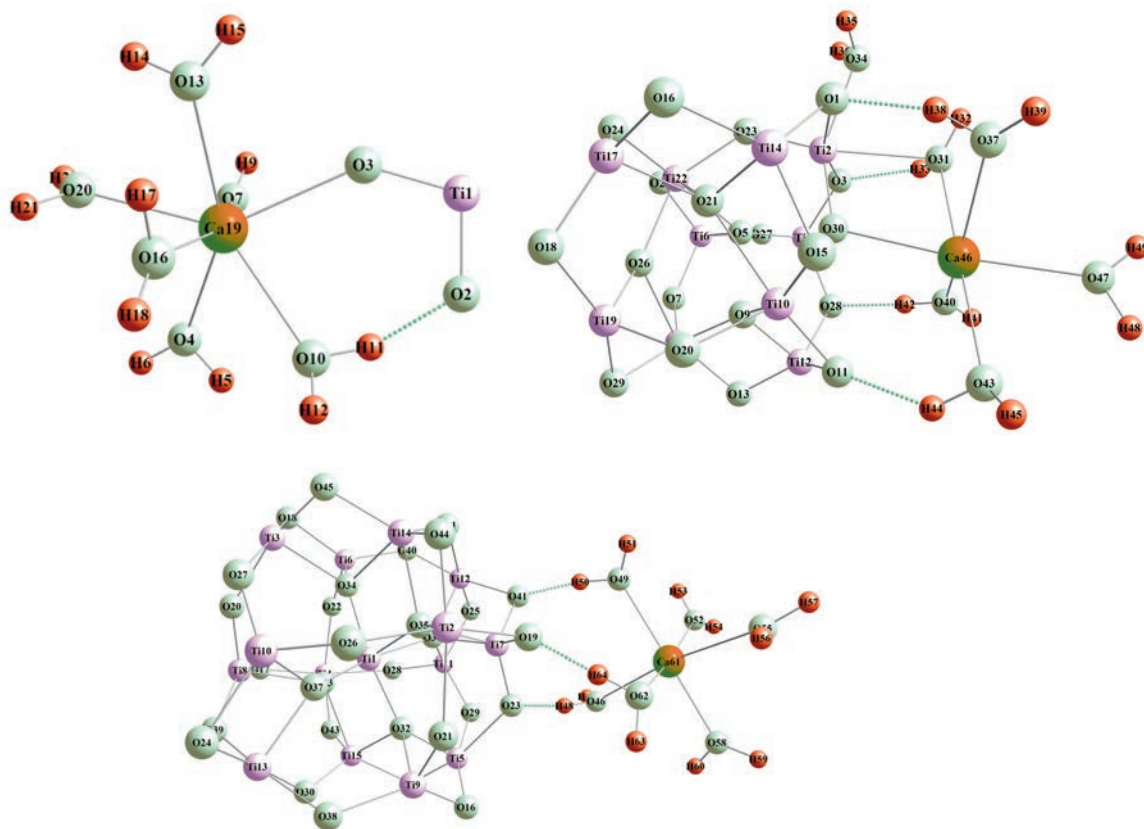


Рис. 1. Оптимизированная геометрия комплексов $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{TiO}_2)_n]$: $n = 1$ (а), 10 (б) и 15 (в).

титана в воде [18–20] указывают на существование у них гидратной оболочки. Кластер $(\text{TiO}_2)_{10}$ имеет диаметр примерно 0.8 нм и позволяет выстроить первую гидратную оболочку до 9–10 молекул воды. Проведенное нами моделирование показывает существование устойчивых конфигураций (собственные значения матрицы Гессе положительны) гидратированных кластеров $[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$ ($m = 1–9$) с непосредственным взаимодействием атомов титана с атомами кислорода молекул воды. Добавление дополнительных молекул воды ($m = 10$) приводит к их встраиванию в гидратную оболочку без непосредственного контакта с атомами $(\text{TiO}_2)_{10}$ (рис. 2).

При комплексообразовании акваиона $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ с кластером гидратированного диоксида титана $[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$ происходит образование межмолекулярных водородных связей $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ молекул воды гидратной оболочки $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ с атомами кислорода $(\text{TiO}_2)_{10}$ или молекул воды гидратной оболочки диоксида титана (рис. 2). В комплексах

$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$ с малым содержанием молекул H_2O ($m = 1–3$) возможно как отсутствие ($m = 2$) (рис. 2), так и разрыв связи $\text{Ca}–\text{O}$ ($m = 1, 3$). При этом оторванная молекула H_2O встраивается в гидратную оболочку кластера $(\text{TiO}_2)_{10}$. При практически заполненной ($m = 8–10$) гидратной оболочке $(\text{TiO}_2)_{10}$ разрыва связи $\text{Ca}–\text{O}$ не происходит и связывание акваиона кальция и кластера диоксида титана происходит посредством H -связей между молекулами воды их гидратных оболочек.

Анализ электронной плотности в КТ (3, –1) связей

Квантово-топологический анализ электронной плотности позволил выявить КТ (3, –1) связей, характеризующих межатомные взаимодействия в комплексах $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{TiO}_2)_n]$ и $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$. В табл. 1 представлены значения электронной плотности $\rho(\mathbf{r}_c)$, плотности потенциальной ($v(\mathbf{r}_c)$), кинетической ($g(\mathbf{r}_c)$) и полной ($h_e(\mathbf{r}_c)$) энергий

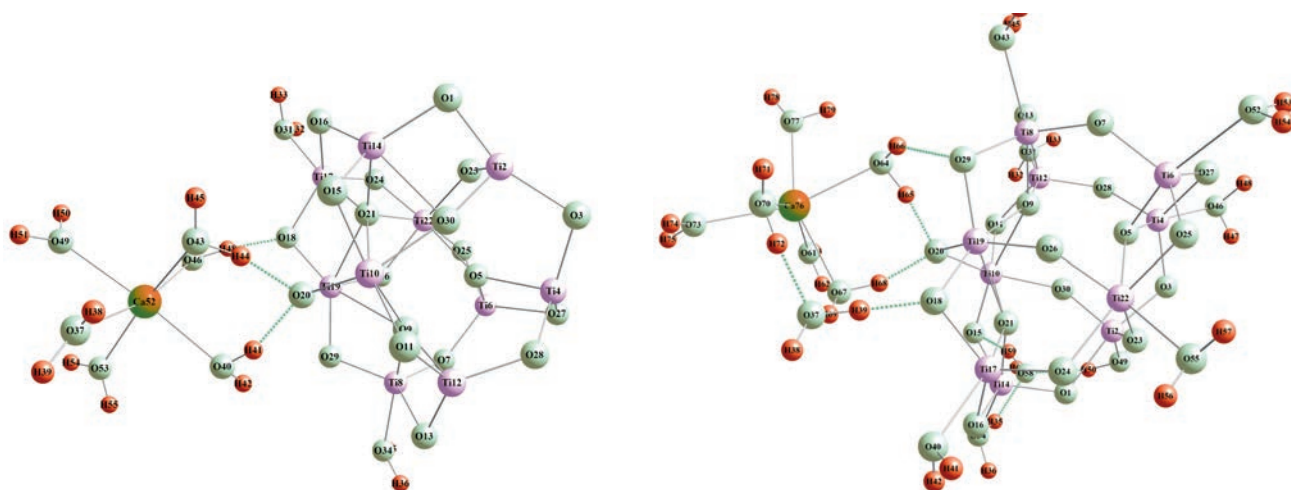


Рис. 2. Оптимизированная геометрия комплексов $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ с гидратированным кластером $[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$: ($m = 2$ (а) и 10 (б)).

электронов, эллиптичности связей (ϵ), энергии водородной связи ($E_{\text{НВ}}$, ккал/моль) и суммарной энергии Н-связей (символ Σ) в КТ (3, -1) связей акваиона кальция с кластером $[(\text{TiO}_2)_n]$. Для оценки энергии Н-связи использовалась корреляция Эспинозы – Молинса – Лекомте $E_{\text{НВ}}$ (ккал/моль) = $313.754 \nu(r_c)$ (а.е.) [21]. Лапласиан электронной плотности $\Delta\rho(r_c)$ является важной характеристикой межатомных взаимодействий [3]. Для исследованных КТ (3, -1) значения $\Delta\rho(r_c)$ положительны и изменяются в интервале 0.01–0.2 а.е. Анализ значений лапласиана $\Delta\rho(r_c)$ позволяет связать топологию электронной плотности с локальными энергетическими вкладами: $(1/4)\Delta\rho(r_c) = 2g(r_c) + v(r_c)$. При $\Delta\rho(r_c) > 0$ значение отношения $|v(r_c)/g(r_c)|$ ниже 1 указывает на ионное взаимодействие или ван-дер-ваальсовы контакты, а между 1 и 2 – на образование водородных или полярных связей. Всем связям Са–О изолированного акваиона кальция присущ ионный характер взаимодействия, и для них реализуются одинаковые значения характеристик распределения электронной плотности и эллиптичности связи (табл. 1). Для контактов атома кислорода $(\text{TiO}_2)_n$ с атомом кальция О...Са или атома кислорода молекулы воды гидратной оболочки акваиона с атомом титана О...Ті реализуются следующие критерии: $\Delta\rho(r_c) > 0$, $h_e(r_c) > 0$ и $|v(r_c)/g(r_c)| < 1$. Эти результаты свидетельствуют о взаимодействии закрытых оболочек и реализации ионного характера взаимодействия [3]. Для комплексов $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 13, 16$) присутствуют ван-дер-ваальсовы контакты

О...О, которые динамически нестабильны и имеют малое значение электронной плотности в КТ(3, -1). Межмолекулярная связь О–Н...О в исследованных комплексах по критериям знака лапласиана ($\Delta\rho(r_c) > 0$), плотности полной энергии электронов ($h_e(r_c) < 0$) и $1 < |v(r_c)/g(r_c)| < 2$ относится к взаимодействию, которое в терминологии QTAİM называется промежуточным (intermediate interaction), что характерно для Н-связей. Эллиптичность, характеризующая диффузность распределения электронной плотности в плоскости, перпендикулярной линии связи, для большинства межмолекулярных О–Н...О связей достаточно низкая (табл. 1), что указывает на их высокую динамическую стабильность.

Энергетика связывания акваиона кальция с кластерами $(\text{TiO}_2)_n$

В табл. 2 представлены значения энергии связывания (ΔE) акваиона кальция $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ с кластерами $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 13\text{--}16$), рассчитанные как разность полных электронных энергий для комплекса $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{TiO}_2)_n]$ и суммы энергий $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $(\text{TiO}_2)_n$, без учета и с учетом вклада энергии E_{BSSE} . Выбор комплексов $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{TiO}_2)_n]$ ($n = 13\text{--}16$) обусловлен отсутствием в них разрыва связей Са–О. Коррекцию ошибки суперпозиции базисов (BSSE) проводили стандартным способом (counterpoise correction) [7]. Расчет вклада энергии нулевых колебаний в энергию связывания ΔZPE для комплексов $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{TiO}_2)_n]$ ($n > 13$)

Таблица 1. Рассчитанные характеристики распределения электронной плотности, эллиптичности связей (ϵ) и энергии Н-связей ($E_{\text{НВ}}$) в КТ (3, –1)

Комплекс	Связь	$\rho(r_c)$, е а ₀ ^{–3}	$-\nu(r_c)$, а.е.	$g(r_c)$, а.е.	$h_e(r_c)$, а.е.	ϵ	$E_{\text{НВ}}$, ккал/моль
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺	Ca–O	0.029	0.029	0.033	0.004	0.15	–
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁]	O2...H11	0.039	0.0299	0.0298	–0.0001	0.03	9.38
	O3...Ca19	0.027	0.0269	0.0304	0.0035	0.01	– $\Sigma = 9.38$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₀]	O1...H38	0.035	0.0263	0.0252	–0.0011	0.03	8.25
	O3...H33	0.020	0.0226	0.0223	–0.0003	0.42	7.09
	O28...H42	0.038	0.0287	0.0279	–0.0008	0.03	9.0
	O11...H44	0.027	0.0219	0.0211	–0.0008	0.08	6.87
	O30–Ca46	0.028	0.0284	0.0308	0.0024	0.01	–
	O31–Ti2	0.024	0.0209	0.0232	0.0023	0.07	– $\Sigma = 31.21$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₁]	O29...H35	0.035	0.030	0.0290	–0.001	0.26	9.41
	O19...H42	0.039	0.0292	0.0286	–0.0006	0.01	9.16
	O34...Ti5	0.023	0.0219	0.0225	0.0027	0.33	–
	O33...Ca49	0.037	0.0404	0.0451	0.0046	0.01	– $\Sigma = 18.57$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₂]	O17...H44	0.039	0.0291	0.0288	–0.0003	0.21	9.13
	O26...H41	0.043	0.0328	0.0323	–0.0005	0.01	10.29
	O37...H51	0.029	0.0221	0.0217	–0.0003	0.04	6.93
	O15...Ca52	0.032	0.0334	0.0371	0.0037	0.02	– $\Sigma = 26.35$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₃]	O16...H47	0.048	0.0371	0.0354	–0.0017	0.01	11.64
	O18...H45	0.042	0.0317	0.0310	–0.0007	0.02	9.95
	O29...H51	0.030	0.0231	0.0220	–0.0011	0.02	7.25
	O19...H50	0.021	0.0159	0.0148	–0.0011	0.05	4.99
	O49...O32	0.010	0.0084	0.0097	0.0013	1.77	–
	O49...O18	0.007	0.0053	0.0060	0.0007	0.12	– $\Sigma = 33.83$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₄]	O27...H53	0.028	0.0217	0.0204	–0.0013	0.001	6.81
	O20...H56	0.036	0.0271	0.0266	–0.0005	0.02	8.50
	O28...H51	0.038	0.0284	0.0277	–0.0007	0.02	8.91
	O35...H61	0.038	0.0287	0.0280	–0.0007	0.01	9.00
	O18...H52	0.015	0.0120	0.0119	–0.0001	0.03	3.76
	O21...H60	0.019	0.0157	0.0152	–0.0005	0.04	4.92 $\Sigma = 41.90$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₅]	O41...H50	0.046	0.0354	0.0342	–0.0012	0.02	11.11
	O23...H48	0.050	0.0391	0.0369	–0.0022	0.03	12.27
	O19...H64	0.051	0.0405	0.0381	–0.0024	0.02	12.71 $\Sigma = 36.09$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₆]	O36...H62	0.050	0.0394	0.0372	–0.0022	0.01	12.36
	O38...H60	0.051	0.0408	0.0383	–0.0025	0.01	12.80
	O34...H57	0.057	0.0482	0.0438	–0.0044	0.01	15.12
	O61...O34	0.002	0.0011	0.0017	0.0006	0.34	– $\Sigma = 40.28$

Окончание табл. 1

Комплекс	Связь	$\rho(r_c)$, е а ₀ ⁻³	$-v(r_c)$, а.е.	$g(r_c)$, а.е.	$h_e(r_c)$, а.е.	ϵ	$E_{\text{НВ}}$, ккал/моль
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₀ (H ₂ O) ₂]	O18...H48	0.047	0.037	0.035	-0.002	0.01	11.61
	O20...H41	0.044	0.035	0.033	-0.002	0.02	10.98
	O20...H44	0.052	0.043	0.040	-0.003	0.01	13.49
	O29...H42	0.011	0.008	0.009	0.001	0.36	2.51
							$\Sigma=38.59$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₀ (H ₂ O) ₈]	O56...H39	0.028	0.0222	0.0209	-0.0013	0.05	6.96
	O29...H62	0.023	0.0189	0.0176	-0.0013	0.001	5.93
	O26...H63	0.058	0.0489	0.0434	-0.0055	0.01	15.34
	O24...H69	0.065	0.0576	0.0483	-0.0093	0.01	18.07
	O18...H37	0.102	0.1223	0.0732	-0.0491	0.003	38.37
							$\Sigma=84.67$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₀ (H ₂ O) ₉]	O19...H59	0.065	0.0578	0.0486	-0.009	0.01	18.15
	O26...H66	0.056	0.0473	0.0424	-0.005	0.005	14.83
	O24...H72	0.063	0.0551	0.0471	-0.047	0.01	17.29
	O26...H66	0.056	0.0473	0.0424	-0.005	0.005	14.83
							$\Sigma=65.1$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₀ (H ₂ O) ₁₀]	O20...H65	0.053	0.044	0.040	-0.040	0.01	13.81
	O29...H66	0.025	0.020	0.019	-0.001	0.02	6.27
	O20...H68	0.055	0.045	0.041	-0.004	0.02	14.12
	O37...H69	0.029	0.023	0.022	-0.001	0.07	7.22
	O37...H72	0.050	0.039	0.037	-0.002	0.04	12.24
							$\Sigma= 53.66$

Таблица 2. Поправка BSSE, энергия связывания акваиона [Ca(H₂O)₆]²⁺ с кластером (TiO₂)_n ($n = 13-16$) без учета (ΔE) и с учетом (ΔE^*) поправки BSSE и суммарная энергия межмолекулярных O–H...O связей ($\Sigma E_{\text{НВ}}$) (энергии в ккал/моль)

Комплекс	E_{BSSE}	$-\Delta E$	$-\Delta E^*$	$\Sigma E_{\text{НВ}}$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₃]	10.0	54.13	44.13	33.83
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₄]	11.99	59.30	47.31	41.90
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₅]	10.93	56.66	45.73	36.09
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₆]	8.41	63.95	55.54	40.28

затруднителен из-за значительного увеличения числа базисных функций. Для комплекса [Ca(H₂O)₆]²⁺[(TiO₂)₁₃] значение ΔZPE равно 1.91 ккал/моль, что дает небольшой вклад в ΔE , примерно 4%. Расчеты показывают, что суммарный вклад энергии межмолекулярных водородных связей O–H...O в энергию связывания ΔE является определяющим (табл. 2). Увеличение числа молекул воды в гидратной оболочке [(TiO₂)₁₀(H₂O)_m] до $m = 8-10$ приводит к значительному увеличению суммарной энергии

межмолекулярных H-связей, т.е. прочности связи между гидратированным кластером диоксида титана и акваионом кальция.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показывает, что в комплексах [Ca(H₂O)₆]²⁺(TiO₂)_n без молекул воды, адсорбированных на поверхности (TiO₂)_n, реализуются только межмолекулярные H-связи O–H...O ($n = 13-16$) или возможны,

кроме образования межмолекулярных Н-связей О–Н...О, прямые контакты иона кальция с атомом кислорода диоксида титана и атома титана с атомом кислорода акваиона кальция ($n = 1, 10-12$). Установлено, что суммарный вклад энергии водородных связей О–Н...О в энергию связывания акваиона кальция с кластером $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 13-16$) является определяющим. Значительная суммарная энергия межмолекулярных Н-связей, обладающих высокой динамической стабильностью, и сохранение частично модифицированной гидратной оболочки иона способствуют прочной связи кластера гидратированного диоксида титана с акваионом кальция. Результат прочности связи $(\text{TiO}_2)_{10}$ с акваионом зависит как от степени заполнения гидратной оболочки диоксида титана молекулами воды, так и от структуры гидратной оболочки акваиона. Оба эффекта препятствуют прямому контакту иона кальция с поверхностью TiO_2 . Полученные результаты могут быть полезны для понимания химии кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ при адсорбции акваионов металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lanin S.N., Vlasenko E.V., Kovaleva N.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. № 12. P. 2152. DOI: 10.1134/S0036024408120315.
2. *Armitage D.A., Mihoc R., Tate T.J. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. № 8. P. 4085. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.09.006.
3. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules. A Quantum Theory. Oxford: Clarendon Press, 1990. 458 p.
4. *Oranskaya A., Schwingenschlogl U.* // Adv. Energy Mater. 2019. V. 9. P. 1901411. DOI: 10.1002/aenm.201901411.
5. *Mikhailov G.P.* // Russ. J. Inorg. Chemi. 2018. V. 63. P. 197. DOI: 10.1134/S0036023618020158.
6. *Mikhailov G.P.* // J. Appl. Spectrosc. 2019. Vol. 86. № 4. P. 705. DOI: 10.1007/s10812-019-00882-6.
7. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09. Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
8. *Zheng-Wang Q., Kroes G.-J.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 45. P. 16808. DOI: 10.1021/jp073988t.
9. *Zhurko Z.A.* Chemcraft. Version 1.6 [site]. URL: www.chemcraftprog.com.
10. *Keith T.A.* AIMAll (Version. 10.05.04). <http://aim.tkgristmill.com>. 5.
11. *Rudolph W.W., Irmer G.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 3919. DOI: 10.1039/c2dt31718d.
12. *Persson I.* // Pure Appl. Chem. 2010. V. 82. № 10. P. 1901. DOI: 10.1351/PAC-CON-09-10-22.
13. *Mikhailov G.P.* // J. Appl. Spectrosc. 2021. V. 88. № 5. P. 924. DOI: 10.1007/s10812-021-01260-x.
14. *McIntyre N.S., Thompson K.R., Weltner W.Jr.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 3243.
15. *Burdett J., Hughbanks T., Miller G. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 3639.
16. *Bischoff M., Biriukov D., Předota M. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 45. P. 25261. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c07191.
17. *Guobing Z., Liangliang H.* // Mol Simul. 2021. V. 47. № 10–11. P. 925. DOI: 10.1080/08927022.2020.1786086.
18. *Dáire D. O'Carroll, Niall N. English* // Appl. Sciences. 2022. V. 12. P. 780. DOI: 10.3390/app12020780.
19. *Mingjie W., Yong W.* // Chin. J. Chem. Eng. 2021. V. 31. P. 67. DOI: 10.1016/j.cjche.2020.10.028.
20. *Margineda J., Niall N.J. English* // Mol. Phys. 2020. V. 118. № 9. DOI: 10.1080/00268976.2020.1725166.
21. *Espinosa E., Molins N.J., Lecomte C.* // Chem. Phys. Letters. 1998. V. 285. № 3. P. 170. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00036-0

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.23

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ Al–Ni–Co – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

© 2024 г. Б.А. Русанов^{a, b, *}, В.Е. Сидоров^{a, b, c}

^a Уральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия

^b Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

^c Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*E-mail: rusanov@uspu.ru

Поступила в редакцию 26.06.2023

После доработки 26.06.2023

Принята к публикации 10.07.2023

В работе исследованы процессы кристаллизации аморфных сплавов Al–Ni–Co–РЗМ (РЗМ = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb) с различным соотношением переходных металлов. Из экспериментальных данных рассчитаны значения энергии активации различных стадий кристаллизации. Показано, что сплавы с большим содержанием кобальта являются более термически стабильными и предпочтительными для дальнейшего практического использования.

Ключевые слова: аморфные сплавы, алюминиевые сплавы, редкоземельные металлы, кристаллизация, дифференциальная сканирующая калориметрия.

DOI: 10.31857/S0044453724030139, **EDN:** QPFFES

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные и нанокристаллические сплавы на основе алюминия, особенно композиции алюминий – переходный металл – редкоземельный металл, активно исследуются в последние годы благодаря повышенным эксплуатационным свойствам: механической прочности, пластичности, твердости и коррозионной стойкости [1–4]. Частичная кристаллизация аморфной фазы в этих сплавах приводит к еще большему повышению эксплуатационных характеристик, а выделение на первой стадии кристаллизации наночастиц ГЦК–Al позволяет повысить прочность и твердость сплавов почти в 10 раз [5]. Наиболее распространенными способами активации процесса формирования центров кристаллизации в аморфных сплавах являются их нагрев, прокатка и воздействие высокого давления до 10 ГПа. Среди данных способов частичная кристаллизация при нагреве

аморфных образцов является менее трудоемкой по сравнению с другими методами [6, 7].

В настоящей работе изучен процесс кристаллизации аморфных сплавов Al–Ni–Co–РЗМ (РЗМ = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы. Сплавы составов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{PЗМ}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{PЗМ}_6$ (РЗМ = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb) получены методом электродуговой плавки исходных компонентов (Al–99.999%, Ni–99.98%, Co–99.98%, РЗМ–98.5%) в атмосфере аргона. Образцы переплавляли не менее 5 раз для гомогенизации. Аморфные сплавы получены в виде лент после быстрой закалки исходных слитков методом спиннингования в защитной атмосфере аргона. Толщина полученных лент составила 40–45 мкм, ширина – 3 мм. Структура полученных быстрозакаленных

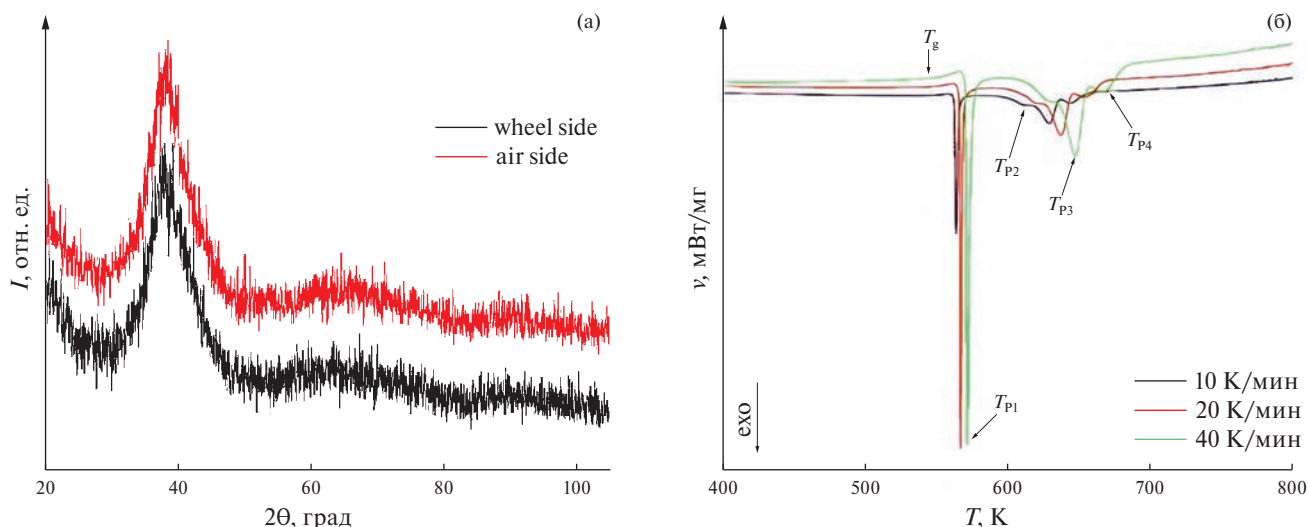


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и термограммы (б), полученные при различных скоростях нагрева, быстрозакаленной ленты $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$. Стрелками показаны температура стеклования (T_g) и температуры пиков различных стадий кристаллизации (T_{p1-4}).

лент изучена методом дифракции рентгеновских лучей с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$). Процесс кристаллизации лент исследован методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием анализатора Perkin Elmer DSC-7 в потоке аргона со скоростями нагрева от 10 до 40 К/мин. Анализатор был предварительно откалиброван по точкам плавления чистого алюминия и золота.

На рис. 1 приведен типичный вид дифрактограмм (а) и термограмм ДСК (б), полученных для быстрозакаленных лент Al-Ni-Co-P3M , на примере сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$.

По результатам рентгеновской дифракции все полученные ленты оказались рентгеноаморфными (рис. 1). Установлено, что дифрактограммы, полученные с разных сторон лент (со стороны большего теплоотвода — прилегания ленты к водоохлаждаемому медному диску и со стороны защитной атмосферы), практически не отличаются. Данные результаты согласуются с нашими предыдущими исследованиями аморфных лент Al-Ni-Co-P3M [8].

Из термограмм следует, что ленты имеют от трех до пяти экзотермических реакций. При этом для составов с неодимом, самарием, гадолинием и тербием были обнаружены температуры стеклования (T_g). Температуры стеклования и пиков экзотермических реакций приведены в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из экспериментальных данных рассчитаны значения энергии активации для всех стадий кристаллизации. Для определения энергии активации (E) использован метод Киссинджера [9], согласно которому

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \frac{E}{RT_p} + \text{const},$$

где T_p — температура пика, β — скорость нагрева, R — универсальная газовая постоянная.

Результаты расчетов представлены в табл. 2, а на рис. 2 приведены типичные зависимости $\ln(\beta/T_p^2)$ от $1/T$ на примере сплавов с неодимом и тербием с различным соотношением Ni/Co . Установлено, что добавка кобальта в качестве дополнительного переходного металла значительно увеличивает энергию для первой и второй стадий по сравнению со значениями, найденными для тройного сплава $\text{Al}_{89}\text{Ni}_6\text{Sm}_5$ в работе [10]. Замена 4 ат.% Co на 2 ат.% уменьшает энергию активации первой стадии кристаллизации, в то же время энергии активации для второй и третьей стадий, наоборот, увеличиваются.

Увеличение концентрации никеля в самарийсодержащей композиции уменьшает энергию активации первой стадии кристаллизации почти в 1.5 раза, одновременно с этим энергия активации второй стадии увеличивается

Таблица 1. Температуры стеклования (T_g) и пиков (T_p) кристаллизации аморфных сплавов Al-Ni-Co-РЗМ

Сплав	β , К/мин	T_g , К	T_{p1} , К	T_{p2} , К	T_{p3} , К	T_{p4} , К	T_{p5} , К
Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Nd ₆	10	541±1	564±1	613±1	629±1	644±1	-
	20	543±1	567±1	621±1	637±1	654±1	-
	40	544±1	572±1	629±1	648±1	667±1	-
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Nd ₆	10	-	539±1	601±1	622±1	-	-
	20	515±1	543±1	606±1	631±1	-	-
	40	516±1	549±1	613±1	642±1	-	-
Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Sm ₆	10	-	547±1	606±1	638±1	-	-
	20	524±1	551±1	611±1	645±1	-	-
	40	530±1	555±1	618±1	655±1	-	-
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Sm ₆	10	-	483±1	612±1	643±1	737±1	-
	20	-	490±1	615±1	654±1	749±1	-
	40	-	496±1	621±1	662±1	761±1	-
Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Gd ₆	10	531±1	560±1	616±1	630±1	723±1	-
	20	534±1	563±1	621±1	639±1	735±1	-
	40	539±1	568±1	630±1	649±1	750±1	-
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Gd ₆	10	-	505±1	607±1	654±1	662±1	687±1
	20	-	511±1	613±1	664±1	672±1	697±1
	40	-	516±1	619±1	675±1	682±1	711±1
Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Tb ₆	10	-	542±1	614±1	651±1	-	-
	20	522±1	546±1	619±1	658±1	-	-
	40	524±1	553±1	627±1	667±1	-	-
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Tb ₆	10	-	535±1	605±1	647±1	-	-
	20	513±1	538±1	610±1	657±1	-	-
	40	514±1	545±1	617±1	669±1	-	-
Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Yb ₆	10	-	541±1	-	597±1	-	-
	20	-	545±1	563±1	604±1	-	-
	40	-	550±1	576±1	611±1	-	-
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Yb ₆	10	-	517±1	534±1	560±1	617±1	-
	20	-	521±1	540±1	568±1	625±1	-
	40	-	526±1	548±1	584±1	632±1	-

Обозначения: β – скорость нагрева.

до 454 кДж/моль. Энергия активации третьей стадии уменьшается почти на 40 кДж/моль.

Энергия активации для самарийсодержащего сплава с 6 ат.% Ni и 2 ат.% Co существенно меньше (более чем на 90 кДж/моль для первой стадии кристаллизации), чем для неодимсодержащего сплава.

Таким образом, использование различных редкоземельных металлов из начала, середины и конца ряда лантаноидов приводит

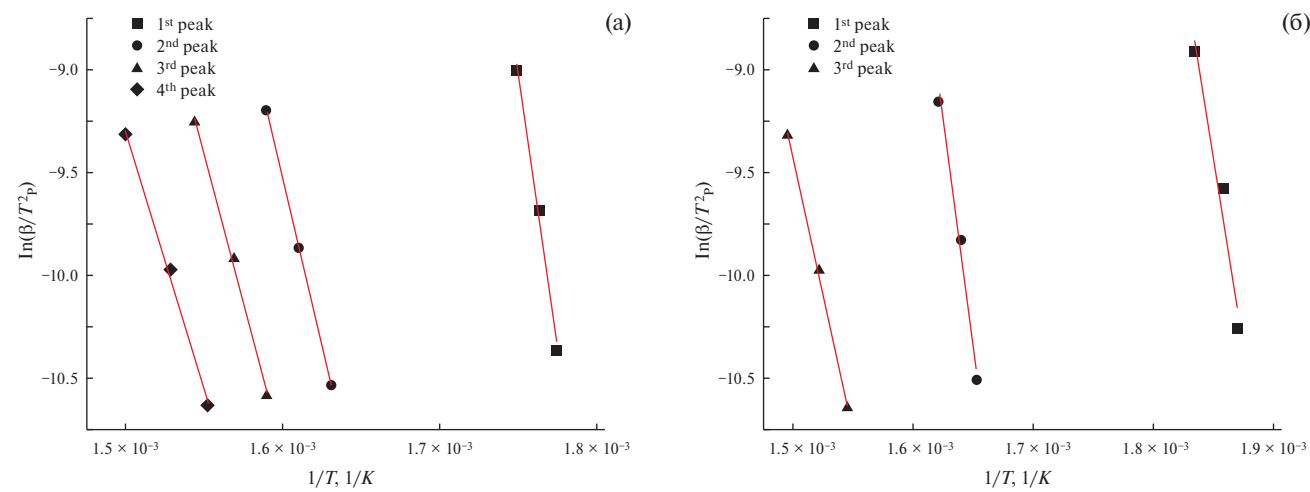


Рис. 2. Зависимости $\ln(\beta/T_p^2)$ от $1/T$ аморфных сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Nd}_6$ (а) и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Tb}_6$ (б). Линии – линейная аппроксимация.

Таблица 2. Энергии активации (кДж/моль) стадий кристаллизации аморфных сплавов Al-Ni-Co-R (R = Nd, Sm, Gd, Tb, Yb)

Сплав	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Nd}_6$	439	240	208	-	-
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Nd}_6$	353	339	216	-	-
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Sm}_6$	408	351	273	-	-
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Sm}_6$	262	454	239	259	-
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$	434	303	233	226	-
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$	263	345	230	248	219
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$	349	341	286	-	-
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Tb}_6$	308	352	220	-	-
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Yb}_6$	348	133	293	-	-
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Yb}_6$	350	232	141	284	-

к нелинейному изменению значений энергии активации при равных соотношениях переходных металлов. Так, наибольшие значения энергии активации первой стадии кристаллизации для сплавов, содержащих 4 ат.% никеля + 4 ат.% кобальта, соответствуют добавкам неодима и гадолиния.

Как было отмечено выше, для повышения эксплуатационных свойств аморфных сплавов на основе алюминия требуется их частичная кристаллизация, которая оказывает упрочняющий эффект. В работах [11, 12] установлено, что на первой стадии кристаллизации изучаемых

составов выделяются наночастицы алюминия, а на второй стадии происходит образование тройных интерметаллидов $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{R}_3$ и $\text{Al}_{23}\text{Ni}_6\text{R}_4$. Эти соединения возникают на границах наночастиц алюминия и затормаживают их дальнейший рост, что и приводит к стабилизации нанокристаллического состояния. В результате для получения качественных нанокристаллических лент сплав должен иметь большую энергию активации первой стадии кристаллизации и малую энергию активации второй стадии. Из изученных нами композиций данным требованиям лучше всего удовлетворяет состав $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Nd}_6$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные значения температур начала кристаллизации аморфных сплавов Al–Ni–Co–РЗМ и энергии активации различных стадий кристаллизации свидетельствуют о том, что сплавы $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{РЗМ}_6$ имеют более широкий интервал существования аморфной фазы и являются более термически стабильными по сравнению со сплавами, содержащим 6 ат.% никеля и 2 ат.% кобальта, а из всех изученных редкоземельных металлов предпочтительным является неодим.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–23–00177.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shen Y., Perepezko J.H. // J. of Alloy and Comp. 2017. V. 707. P. 3. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.079>
2. Mousavi S.A., Hashemi S.H., Ashrafi A. et al. // J. of Rare Earths. 2023. V. 41. Iss. 5. P. 771–779. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.04.016>
3. Yi J.J., Kong L.T., Ferry M. et al. // Mater. Character. 2021. V. 178. 111199. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111199>
4. Zhang L.M., Zhang S.D., Ma A.L. et al. // J. of Mater. Sci. and Tech. 2019. V. 35. Iss. 7. P. 1378–1387. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.03.014>
5. Jin Y., Inoue A., Kong F.L. et al. // J. of Alloy. and Comp. 2020. V. 832. 154997. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154997>
6. Bi H.W., Inoue A., Han F.F. et al. // Acta Mater. 2018. V. 147. P. 90–99. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.01.016>
7. Cuevas F.G., Lozano–Perez S., Aranda R.M., Caballero E.S. // Intermet. 2019. V. 112. 106537. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106537>
8. Rusanov B.A., Sidorov V.E., Svec P., Janickovic D. // Russ. J. of Inorg. Chem. 2020. V. 65. Iss. 5. P. 663. DOI: 10.1134/S0036023620050198
9. Kissinger H.E. // Anal. Chem. 1957. V. 29. P. 1702. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
10. Sun F., Gloriant T. // J. of Alloy and Comp. 2009. V. 477. P. 133. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.021>
11. Rusanov B., Sidorov V., Svec P. et al. // J. of Alloy. and Comp. 2019. V. 787. P. 448–451. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.058>
12. Svec P., Rusanov B., Moroz A. et al. // J. of Alloys and Compounds. 2021. V. 876. 160109. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160109>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 538.958

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКОСТИ

© 2024 г. В.М. Салманов^{а, *}, А.Г. Гусейнов^а, М.А. Джафаров^а, Р.М. Мамедов^а, Ф.Ш. Ахмедова^а, Т.А. Мамедова^а

^аБакинский государственный университет, AZ1148 Баку, Азербайджан

*E-mail: vagif_salmanov@yahoo.com

Поступила в редакцию 06.07.2023

После доработки 22.09.2023

Принята к публикации 27.09.2023

Экспериментально исследовались наночастицы С, полученные методом лазерной абляции твердой мишени в этаноле и в растворе PVP в этаноле. В качестве источника излучения использованы импульсы Nd:YAG-лазера с длительностью 10 нс, с энергией 135 мДж и длиной волны 1064 нм. В образованном коллоидном растворе наблюдались наночастицы диаметром от 2 до 20 нм. Рентгеноструктурным анализом установлено, что наночастицы обладают кристаллической структурой, аналогичной структуре объемного кристалла GaSe. Выявлено, что спектры фотолюминесценции композита наночастицы GaSe в поливинилпирролидоне охватывают широкую область излучения 400–650 нм.

Ключевые слова: наночастицы GaSe, лазерная абляция, фотолюминесценция.

DOI: 10.31857/S0044453724030149, **EDN:** QOYGXF

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые кристаллы GaSe благодаря слоистой структуре, высокой нелинейной поляризуемости, оптической однородности, большой энергии связи экситонов (~20 мэВ), механическому отслоению с естественной зеркальной поверхностью стали одним из основных элементов оптоэлектроники [1–9]. Одной из возможностей расширения области применения этих кристаллов является изменение их свойства из-за размерных эффектов. Известны различные методы синтеза наноструктур на основе GaSe [10–23]. Например, в работе [10] наночастицы GaSe синтезированы методом, являющимся модификацией известного высокотемпературного синтеза наночастиц CdSe и InP. Синтез GaSe основан на реакции металлорганического соединения (GaMe_3) с триоктилфосфинселеном в высокотемпературном растворе триоктилфосфина (ТОР) и оксида фосфина (ТОРО). Нами также были получены наночастицы GaSe методом гидрохимического

осаждения из раствора, содержащего селено-сульфат натрия (Na_2SeSO_3) и хлорид галлия (GaCl_3) [1, 14].

В данной работе сообщается об образовании наночастиц GaSe с помощью лазерной абляции в растворе PVP в этаноле. Лазерная абляция наночастиц в жидкости вызвала большой интерес благодаря своей простоте, отсутствию необходимости в поверхностно-активных веществах и хорошему контролю размера и формы синтезируемых наночастиц [1, 11, 17–19, 21–23]. В этом методе многие параметры, такие как плотность потока лазерного излучения, длина волны лазерного излучения, длительность импульса и тип коллоидного раствора, могут влиять на характеристики синтезируемых наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материал мишени представлял собой объемный номинально нелегированный кристалл

GaSe, выращенный методом Бриджмена. В качестве источника излучения использовался импульсный Nd:YAG-лазер. Длительность лазерного импульса составляла 10 нс с максимальной мощностью $\sim 12 \text{ МВт/см}^2$. Интенсивность излучения изменялась при помощи калиброванных нейтральных световых фильтров. Спектры оптического поглощения и люминесценции наночастицы GaSe исследовались с использованием автоматического монохроматора M833 с двойной дисперсией (спектральное разрешение $\sim 0.024 \text{ нм}$ на длине волны 600 нм), с компьютерным управлением и детектором, регистрирующим излучение в диапазоне длин волн 350–2000 нм.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Лазерное излучение с длиной волны 1064 нм, сфокусированное положительной линзой ($f = 11 \text{ см}$), использовали для абляции кристалла GaSe диаметром 1.5 см. Лазерная абляция кристалла GaSe проводилась в кварцевой кювете, содержащей 5 мл раствора PVP (polyvinylpyrrolidone) в этаноле, без добавления каких-либо поверхностно-активных веществ. Процесс абляции проводили при нормальном давлении с энергией лазера 135 мДж в импульсе с частотой 7 Гц и времени абляции 10 мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 показаны фотографии коллоидных растворов, полученных методом лазерной абляции GaSe в жидкой среде. Как показывают эксперименты, наносекундные лазерные импульсы вызывают абляцию материала путем плавления и испарения, что приводит к образованию плазменного шлейфа аблированных частиц в точке падения лазерного луча на поверхность материала. Плазменный шлейф в процессе облучения выглядит как яркое белое пятно. Наночастицы образуются путем зародышеобразования в паровой фазе при конденсации частиц плазменного шлейфа из-за его адиабатического охлаждения. Жидкость, находящаяся в контакте с материалом в точке падения лазерного луча, нагревается до той же высокой температуры, что и поверхность материала, что приводит к образованию паров жидкости, которая, в свою очередь, может взаимодействовать с наночастицами при их образовании. Испарение окружающей жидкости и дополнительное давление шлейфа из паров жидкости в итоге уменьшают максимальный

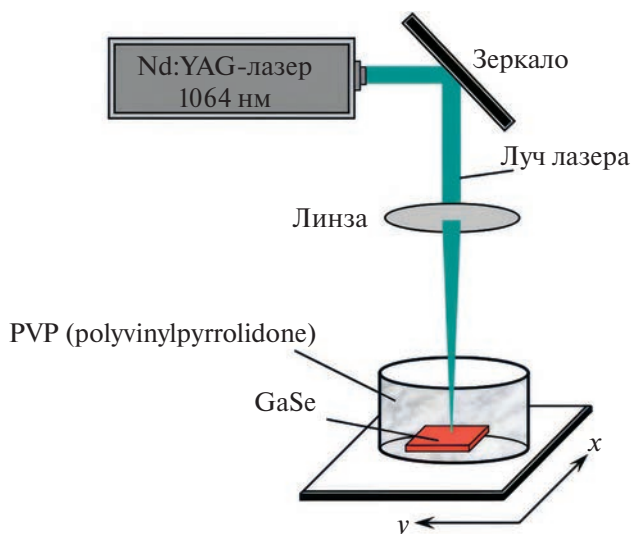


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для абляции наночастиц GaSe.

объем расширения шлейфа по сравнению с расширением шлейфа в воздухе или в вакууме. Это приводит к более высокой скорости зародышеобразования, что, в свою очередь, приводит к формированию распределения наночастиц с меньшим диаметром по сравнению с размерами наночастиц, полученными в воздухе или в вакууме. С другой стороны, раствор PVP в этаноле как материал-полиол предотвращает коагуляцию наночастиц. Установлено, что цвет свежей суспензии коллоидного GaSe зависит от плотности потока лазерного излучения. Для наночастиц GaSe, синтезированных при интенсивности лазерного излучения $10^{24} \text{ квант/см}^2\cdot\text{с}$, цвет был светло-красным (рис. 2а), который изменился на темно-оранжевый (рис. 2б) после увеличения интенсивности до $10^{27} \text{ квант/см}^2\cdot\text{с}$, как показано на рис. 2.

На рис. 3 приведена дифрактограмма (XRD) наночастиц, полученных лазерной абляцией в чистом этаноле и высушенных на стеклянной подложке в вакуумной сушилке. В качестве источника излучения были использованы $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.544178 \text{ \AA}$ SSFOM: F17-610.0.5.10.60. Показано, что рефлекс (004) под 2θ с углом 20.11° соответствует гексагональной структуре объемного кристалла GaSe, что подтверждает кристаллическую структуру синтезированных наночастиц, такую же, как и у объемного материала.

На основе рентгенограмм при помощи формулы Дебая — Шерера [24] были вычислены размеры полученных наночастиц:

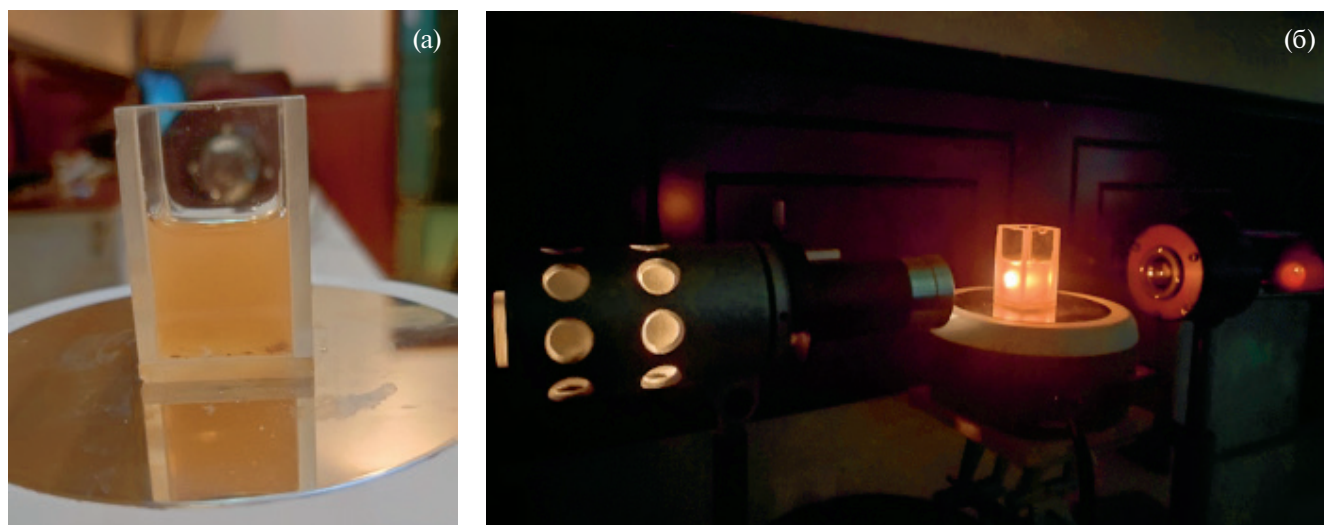


Рис. 2. Коллоидный раствор, полученный методом лазерной абляции GaSe в жидкой среде: а — при интенсивности лазерного излучения 10^{24} квант/(см² с); б — при 10^{27} квант/(см² с).

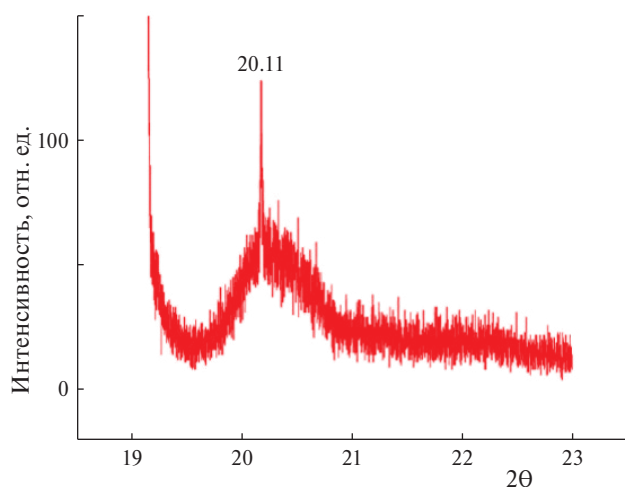


Рис. 3. Дифрактограмма (XRD) наночастиц GaSe на стеклянной подложке.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где D — размеры наночастиц, $k = 0.9$ — фактор формы линии (shape factor), $\beta = 0.035 \text{ Å}^0$ — полуширина максимума интенсивности (FWHM-Full Width at Half Maximum), λ — длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 1.54 \text{ Å}^0$), θ — угол Брегга ($\cos \theta = 0.727$).

Оценки показывают, что размер наночастиц GaSe равен ~ 2 нм. Следует отметить, что в коллоидном растворе PVP в этаноле также наблюдалось образование наночастиц диаметром от 2 до 20 нм.

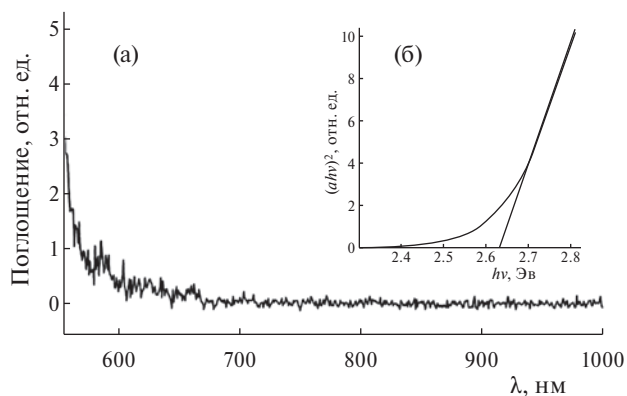


Рис. 4. Спектр оптического поглощения (а) и зависимость $\alpha^2 \sim f(h\nu)$ (б) наночастиц GaSe, полученных в коллоидном растворе.

Кривая поглощения из коллоидного раствора наночастиц GaSe представлена на рис. 4а. Начало поглощения при ~ 550 нм согласуется с поглощением ансамбля наночастиц, максимальный диаметр которых составляет ~ 20 нм. Учитывая, что GaSe является полупроводником с прямой запрещенной зоной, из зависимости $\alpha^2 \sim f(h\nu)$ была определена ширина запрещенной зоны исследованных образцов, которая оказалась равной $E_g = 2.64$ эВ (рис. 4в). Эта величина на 0.53 эВ больше ширины запрещенной зоны объемного материала ($E_g = 2.11$ эВ, [10]). Следует отметить, что сдвиг максимума излучения наночастиц в коротковолновую область спектра по сравнению с объемным кристаллом

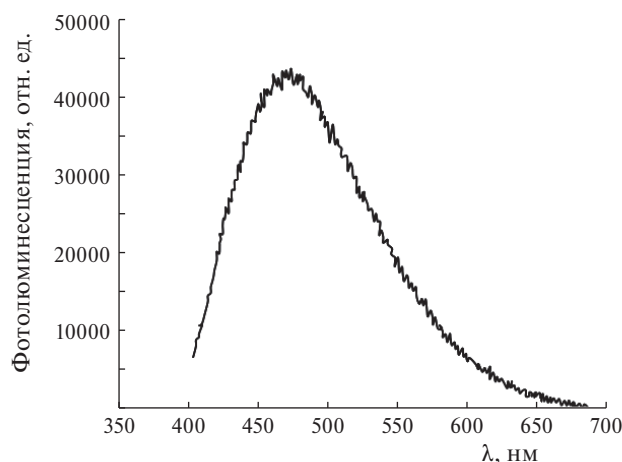


Рис. 5. Спектр фотолюминесценции наночастиц GaSe, возбуждаемой второй гармоникой неодимового лазера ($\hbar\omega = 2.34$ эВ).

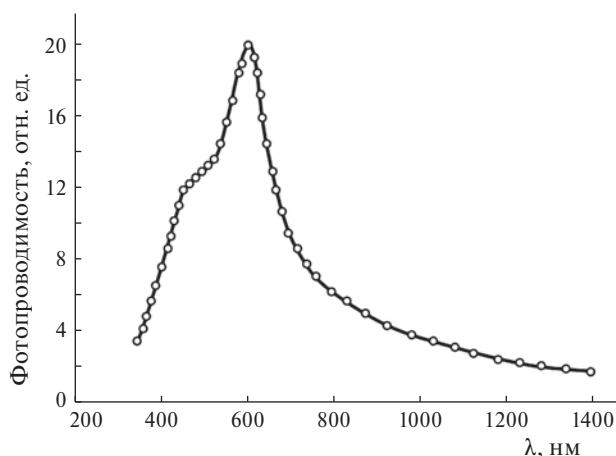


Рис. 6. Спектр фотопроводимости наночастиц GaSe.

является характерной особенностью полупроводниковых наночастиц, которая связана с увеличением ширины их запрещенной зоны.

На рис. 5 представлен спектр фотолюминесценции наночастиц GaSe, возбуждаемых второй гармоникой Nd:YAG-лазера ($\hbar\omega = 2.34$ эВ). Как видно из рисунка, максимум излучения наночастиц соответствует длине волны ~ 473 нм (2.62 эВ).

По нашему мнению, наблюдаемое излучение обусловлено двухфотонным поглощением [9]. Известно, что при воздействии на полупроводники мощного лазерного излучения с энергией $\hbar\omega$ меньше, чем ширина запрещенной зоны E_g ($\hbar\omega < E_g$), становятся существенными процессы многофотонного поглощения, когда при переходе системы из одного состояния в другое одновременно поглощается несколько квантов света. Наночастицы GaSe являются удобным объектом для проведения такого рода исследований. Как было сказано, ширина запрещенной зоны наноструктур GaSe оказалось равной $E_g = 2.64$ эВ, поэтому излучение второй гармоники Nd:YAG-лазера ($\hbar\omega = 2.34$ эВ) должно приводить к двухфотонному поглощению. Излучательная рекомбинация является, по-видимому, самым прямым способом регистрации многофотонного поглощения и довольно чувствительным, так как более чувствительный способ регистрации по фотопроводимости может маскироваться в этих условиях наличием примесных переходов, которые являются весьма существенными в широкозонных материалах.

Для измерения фоточувствительности наночастиц были изготовлены специальные образцы из капель коллоидного раствора наночастиц GaSe в этаноле, высушенных на стеклянной подложке. Образцы были снабжены омическими контактами из серебряной пасты. В качестве источника света была использована галогенная лампа. Измерение фототока проводилось в стационарном режиме при постоянном освещении образца. При внешнем напряжении ~ 25 В темновой ток составлял 6.5×10^{-11} А. На рис. 6 представлена спектральная зависимость фотопроводимости тонкой пленки со структурой осажденных наночастиц GaSe. Как видно из рис. 6, спектр фоточувствительности наночастиц охватывает интервал длин волн 350–1400 нм.

Основной максимум фотопроводимости соответствует длине волны $\lambda = 600$ нм. Кроме того, в коротковолновой области спектра наблюдается еще одна структура на длине волны $\lambda = 430$ нм. Коротковолновая область фотопроводимости находится в удовлетворительном согласии с соответствующими областями, наблюдаемыми в спектрах поглощения и фотолюминесценции наночастиц GaSe, выращенных химическим осаждением. Фоточувствительность и люминесценция наноструктуры GaSe в широком диапазоне излучения свидетельствуют о том, что в коллоидном растворе существуют наночастицы с разными размерами.

Таким образом, методом лазерной абляции твердой мишени в этаноле и в растворе PVP в этаноле получены наночастицы GaSe. В дан-

ных условиях абляции в коллоидном растворе наблюдалось образование наночастиц диаметром от 2 до 20 нм. Показано, что спектры фотолюминесценции композита наночастицы GaSe в поливинилпирролидоне охватывают широкую область излучения 400–650 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Salmanov V.M., Huseynov A.G., Jafarov M.A., Mamedov R.M.* // *Chalcogenide Letters*. 2021. V. 18. № 4. P. 155.
2. *Киселюк М.П., Власенко А.И., Генцарь П.А. и др.* // *Физика и техника полупроводников*. 2010. Т. 44. Вып. 8. С. 1046.
3. *Lu X.Z., Rao R., Willman B. et al.* // *Phys. Rev.* 1987. V. 36. P. 1140.
4. *Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. и др.* // *Оптика и спектроскопия*. 2020. Т. 128. Вып. 4. С. 513.
5. *Абдуллаев Г.Б., Аллахвердиев К.Р., Кулевский Л.А. и др.* // *Квантовая электроника*. 1975. Т. 2. № 6. С. 1228.
6. *Абдуллаев Г.Б., Кулевский Л.А., Прохоров А.П. и др.* // *Письма в ЖЭТФ*. 1972. Т. 16. Вып. 3. С. 130.
7. *Боброва Е.А., Вавилов В.С., Галкин Г.Н. и др.* // *ФТП*. 1975. Т. 11. Вып. 1. С. 132.
8. *Rybkovskiy D.V., Osadchy A.V., Obraztsova E.D.* // *J. of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2013. V. 8. P. 110.
9. *Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М.* // *Изв. ВУЗов. Томск*. 2022. Т. 65. № 9. С. 54.
10. *Chikan V., Kelley D.F.* // *Nano Letters*. 2002. V. 2. P. 141.
11. *Mogyorosi K., Kelley D.F.* // *J. Phys. Chem.* 2007. V. 111. P. 579.
12. *Shoute L.C.T., David C., Kelley D.F.* // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 10233.
13. *Zhuang H.L., Hennig R.G.* // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. P. 3232. DOI: 10.1021/cm401661x
14. *Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2018. № 10. С. 150.
15. *Pashayev A., Tunaboylu B., Allahverdiyev K. et al.* // *Proc. of SPIE*. 2015. V. 9810. P. 981017(1–12).
16. *Semaltianos N.G., Logothetidis S., Perrie W. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2009. 95. P. 033302.
17. *Elafandi S., Ahmadi Z., Azam N., Mahjouri-Samani M.* // *Nanomaterials*. 2020. 10. P. 908.
18. *Bushunov A.A., Teslenko A.A., Tarabrin M.K. et al.* // *Optics Letters*. 2020. V. 45. № 21. P. 5994.
19. *Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Джафаров М.А., Мамедов Р.М.* // *Российские нанотехнологии*. 2015. Т. 10. С. 92.
20. *Ruffino F., Grimaldi M.G.* // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 1133. DOI: 10.3390/nano9081133.
21. *Dolgaev S.I., Simakin A.V., Voronov V.V. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2002. 186. P. 546–551. DOI: 10.1016/S0169-4332(01)00634-1.
22. *Itina T.E.* // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 5044.
23. *Абд А.Н., Исмаил Р.А., Хабуи Н.Ф.* // *Springer Science Business Media New York*. 2015. P. 1.
24. *Mao S.S.* // *Int. J. of Nanotechnology* 2004. V. 1. P. 42.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 547.56:547.313:547.821

ИССЛЕДОВАНИЕ 1-(4-ИЗОГЕКСИЛФЕНОКСИ)-3-ПРОПИЛПИРИДИНИЙ И 1-(4-ИЗОГЕКСИЛФЕНОКСИ)-2-ДИЭТИЛАМИНОМЕТИЛ)-3-ПРОПИЛПИРИДИНИЙ БРОМИДОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

© 2024 г. М.Р. Байрамов^а, М.А. Джавадов^а, Г.М. Мехтиева^{а, *}, М.А. Агаева^а,
Г.М. Гасанова^а, А.Г. Набиева^а

^аБакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

*E-mail: mehdiyeva_gm@mail.ru

Поступила в редакцию 12.07.2023

После доработки 14.09.2023

Принята к публикации 18.09.2023

Приведены результаты противокоррозионных гравиметрических исследований пиридиновых солей: 1-(4-изогексилфенокси)-3-пропилпиридиний бромида (I) и 1-(4-изогексилфенокси)-2-диэтиламинометил)-3-пиридиний бромида (II) на стали Ст.3 в 0.5 Н H₂SO₄. Изучено влияние температуры (298, 303, 313, 323, 333 К) и концентрации соединений (0.025, 0.05 и 0.1 г/л) на скорость коррозии и защитный эффект (время испытаний – 3 ч). Установлено, что соединения I и II (особенно II) обладают высокими ингибиторными свойствами: степень защиты стали Ст. 3 от коррозии при их концентрации 0,1 г/л в среднем составляет 96%. Подсчитаны термодинамические параметры процесса (DG, DH и DS), и высказаны соображения относительно блокировочного механизма защиты поверхности металла от коррозии.

Ключевые слова: алкилфенолы, пиридиниевые соли, ингибиторы коррозии, адсорбция.

DOI: 10.31857/S0044453724030152, **EDN:** QOYGPM

ВВЕДЕНИЕ

Среди актуальных проблем нефтедобывающей промышленности одно из важных мест занимают защита скважин, трубопроводов и других металлических конструкций от коррозии и увеличение срока их службы [1, 2].

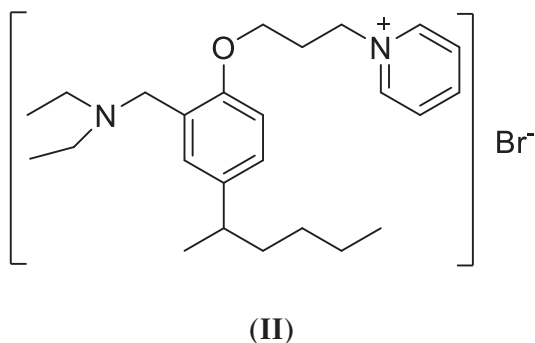
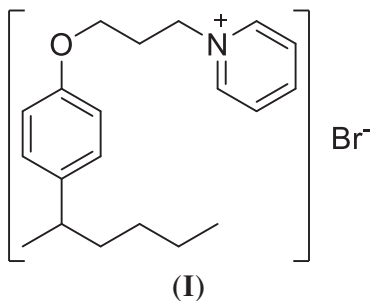
С целью увеличения производительности скважин на практике используются технологии, основанные на периодической их очистке от отложений солей, тяжелых нефтяных остатков и других нежелательных веществ с помощью водных растворов минеральных кислот, содержащих в составе водорастворимые ингибиторы коррозии, в основном, из числа различных азотсодержащих органических соединений [3–6]. Однако проблема не решена в полной мере и исследования, связанные с разработкой новых, более эффективных ингибиторов

кислотной коррозии, обладающих высокими поверхностно-активными свойствами, продолжают [7–9].

Целью настоящей работы является изучение противокоррозионных свойств пиридиниевых солей – 1-(4-изогексилфенокси)-3-пропилпиридиний бромида (I) и 1-(4-изогексилфенокси)-2-диэтиламинометил)-3-пропил пиридиний бромида (II), полученных на основе 4-изогексилфенола, 1,3-дибромпропана и др. реагентов в 0.5 Н H₂SO₄ гравиметрическим методом на стали марки Ст. 3, наиболее часто используемой в нефтяной промышленности в качестве конструкционного материала. Ставилась также цель определить основные термодинамические параметры процессов их адсорбции с тем, чтобы выявить поведение этих соединений на поверхности металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе 1-(4-изогексилфенокси)-3-пропилпиридиний- (I) и 1-(4-изогексилфенокси-2-диэтиламинометил)-3-пропилпиридиний бромиды (II) нижеследующих структур:



были получены на основе 4-изогексилфенола.

Соединение I было получено конденсацией 4-изогексилфенола с дибромпропаном с последующей кватернизацией продукта конденсации пиридином (выход 95.0%) $T_{пл.} = 235\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Соединение II также получено на основе 4-изогексилфенола, после конденсации осуществляли реакцию аминотилирования диэтиламиноном и формальдегидом (по Манниху) и затем проводили кватернизацию полученного соединения пиридином (выход 97.0%, $T_{пл.} = 208\text{ }^{\circ}\text{C}$). Они представляют собой твердые вещества желтоватого цвета, хорошо растворимые в воде.

Структуры синтезированных соединений были подтверждены данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

^1H ЯМР-спектр соединения I (δ , м.д., D_2O): 0.68 (3H, т, $J = 6\text{Hz}$, CH_3); 0.99 (3H, д, $J = 6\text{Hz}$, CH_3); 1.22 (10H, к, $5(\text{CH}_2)$); 2.77 (4H, к, 2CH_2); 3.43 (2H, т, $J = 3\text{Hz}$, OCH_2); 4.77 (2H, т, $J = 6\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-N}$); 7.75–8.88 (8H, аром).

^{13}C ЯМР-спектр (δ , м.д., D_2O): 15.35; 27.84; 29.57; 31.82; 31.91; 33.41; 47.94; 50.44; 56.9; 58.23;

81.05; 116.17; 124.16; 128.68; 131.47; 143.19; 144.46; 146.34; 158.34; 161.11.

ИК-спектр соединения I (cm^{-1}): 3019, 3001, 2961, 2929, 1484 (CH , CH_2 , CH_3), 1580 ($\text{C} = \text{C}$ -аром); 798, 782 (тризамещенное ароматическое кольцо); 1179 (C-N); 1210 (C-O).

^1H ЯМР-спектр соединения II (δ , м.д., D_2O): 0.66 (3H, т, $J = 6\text{Hz}$, CH_3); 0.92 (3H, д, $J = 6\text{Hz}$, CH_3); 0.93 (3H, д, $J = 6\text{Hz}$, CH_3); 1.04 (4H, к, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 1.32 (2H, к, CH_2); 2.87 (2H, т, $J = 3\text{Hz}$, OCH_2); 4.67 (3H, с, $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$); 4.87 (2H, т, $J = 6\text{Hz}$, CH_2N); 7.84–8.99 (8H, аром).

Гравиметрические исследования антикоррозионных свойств указанных соединений на поверхности стали Ст. 3 в 0.5 Н водном растворе H_2SO_4 были проведены в течение 3 ч при различных их концентрациях (0.025, 0.05, 0.1 г/л) и температурах 298.15, 303.15, 313.15, 323.15, 333.15 К. По потере массы стальной пластинки вычисляли скорость коррозии (K , г/(м²ч)) и степень защиты стали от коррозии (Z , %):

$$K = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau},$$

где m_1 — масса пластинки до испытания, г; m_2 — масса пластинки после испытания, г; S — площадь поверхности пластинки, м²; τ — время, ч;

$$Z = \frac{k_1 - k_2}{k_1} \times 100\%,$$

где k_1 — скорость коррозии без добавки г/(м² ч), k_2 — скорость коррозии в присутствии добавки, г/(м² ч).

Степень заполнения поверхности пластинки (θ) вычисляли по нижеследующей формуле [10]:

$$\theta = Z / 100.$$

На основании полученных данных были вычислены параметры процесса адсорбции ($\Delta G_{\text{адс}}$, $\Delta H_{\text{адс}}$, $\Delta S_{\text{адс}}$) ингибитора на поверхности стали Ст. 3 с тем, чтобы объяснить поведение исследованных соединений на поверхности стали в кислой среде.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из результатов проведенных исследований (табл. 1, 2), соединения I и II можно отнести к ингибиторам кислотной коррозии стали, защитное действие которых можно

Таблица 1. Результаты противокоррозионных исследований 1-(4-изогексилфенокси)-3-пропилпиридинийбромид (I)

$C \times 10^5$, моль/л (г/л)	T , К	K_c , г/(м ² ч)	Z , %	q
6.5 (0.025)	298	4.2857	66.00	0.66
	303	10.9651	53.51	0.54
	313	15.0992	42.00	0.42
	323	34.6036	33.70	0.34
	333	65.6547	25.00	0.25
13.1 (0.05)	298	2.2563	82.10	0.82
	303	4.4129	81.29	0.81
	313	6.9769	73.20	0.73
	323	18.4761	64.60	0.65
	333	41.0561	53.10	0.53
26.2 (0.1)	298	0.5785	95.41	0.95
	303	2.1888	90.72	0.90
	313	3.8529	85.20	0.85
	323	14.9218	71.41	0.71
	333	34.6657	60.40	0.60
Без ингибитора	298	12.6050	-	-
	303	23.5859	-	-
	313	26.0331	-	-
	323	52.1924	-	-
	333	87.5396	-	-

Обозначения: C – концентрация ингибитора, K_c – скорость коррозии, Z – степень защиты, q – степень заполнения.

объяснить образование хемосорбционных слоев на ее поверхности путем участия объемного пиридиниевого катиона и вблизи него $B\gamma^-$ -аниона (блокировочный механизм).

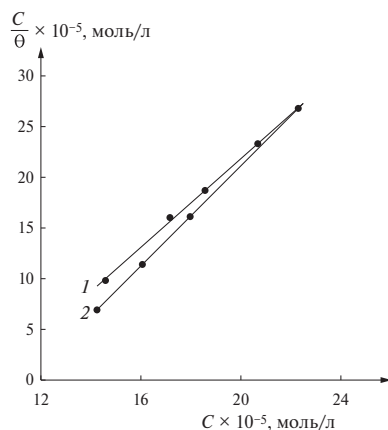
Исследование влияния температуры и концентрации соединений I и II на скорость коррозии и защитный эффект показало (табл. 1, 2), что при температуре 298 К и концентрации 0.1 г/л максимальная степень защиты от коррозии составляет 95 и 97% соответственно. При увеличении температуры до 333 К и той же концентрации скорость коррозии увеличивается и степень защиты стали Ст. 3 падает до 60 и 67% соответственно.

При адсорбции органических катионов на поверхности металла отталкивающее взаимодействие между ними компенсируется сильным притяжением между анионом и катионом. При этом, очевидно, имеют место блокировочный и j_1 -эффекты [11, 12].

Как видно из табл. 1 и 2, при температуре 298 К и концентрации соединений 0.1 г/л степень защиты от коррозии имеет максимальное значение (97%). Наиболее эффективным является соединение II. При его концентрациях 0.025–0.1 г/л степень защиты составляет 78–97% (при 298 К). Во всех случаях с увеличением температуры до 333 К ингибирующее действие соединений I

Таблица 2. Результаты противокоррозионных исследований 1-(4-изогексилфенокси-2-диэтиламинотетил)-3-пропилпиридинийбромида (II)

$C \times 10^5$, моль/л (г/л)	T , К	K_c , г/(м ² ч)	Z , %	q
5.5 (0.025)	298	2.7731	78.00	0.78
	303	6.7574	71.35	0.71
	313	10.6736	59.00	0.59
	323	28.6223	45.16	0.45
	333	63.9039	27.00	0.27
11.0 (0.05)	298	1.1319	91.02	0.91
	303	2.7902	88.17	0.88
	313	4.9203	81.10	0.81
	323	17.1556	67.13	0.67
	333	35.8912	59.00	0.59
22.1 (0.1)	298	0.3769	97.01	0.97
	303	2.0732	91.21	0.91
	313	3.3531	87.12	0.87
	323	10.7359	79.4332	0.79
	333	28.8881	67.00	0.67

**Рис. 1.** График зависимости C/q от C соединений (I) и (2).

и II снижается. Это можно объяснить частичной их десорбцией с поверхности стали при сравнительно высокой температуре.

Как известно из литературы [1, 5, 8], основную информацию о взаимодействии ингибитора с металлической поверхностью дает анализ

изотерм адсорбции. Поэтому нами ставилась цель изучить адсорбционную способность соединений на поверхности металла.

Согласно литературным данным, при высоких значениях θ адсорбционное поведение ингибитора может быть описано изотермой Ленгмюра, которая выражается следующим уравнением [1, 5, 8]:

$$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K_{\text{адс}}}, \quad (1)$$

где C — концентрация ингибитора, q — степень заполнения поверхности металла, $K_{\text{адс}}$ — константа равновесия процесса адсорбции — десорбции.

Как видно из рис. 1, графики зависимости C/q от C для соединений I и II носят линейный характер и подчиняются уравнению Ленгмюра [5, 6].

Вычисленные значения констант равновесия ($K_{\text{адс}}$) и термодинамические показатели процесса адсорбции ($\Delta G_{\text{адс}}$, $\Delta H_{\text{адс}}$, $\Delta S_{\text{адс}}$) приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3. Термодинамические показатели процесса адсорбции 1-(4-изогексилфенокси)-3-пропилпиридинийбромида (I)

$C \times 10^5$, моль/л	T , К	$K_{\text{адс}} \times 10^{-3}$, М ⁻¹	$-\Delta G_{\text{адс}}$, кДж/моль	$-\Delta H_{\text{адс}}$, кДж/моль	$-\Delta S_{\text{адс}}$, Дж/моль
6.5	298	29.70	35.47	41.57	20.47
	303	18.06	34.81		22.64
	313	11.40	34.76		21.76
	323	7.94	34.89		20.68
	333	5.13	34.77		19.82
13.1	298	34.78	35.86	44.84	30.13
	303	32.54	36.29		28.22
	313	20.64	36.81		27.92
	323	14.18	36.46		25.94
	333	8.62	36.21		25.91
26.2	298	72.52	37.68	54.74	67.32
	303	34.36	36.43		70.33
	313	21.63	36.43		68.08
	323	9.35	35.34		69.35
	333	5.75	35.09		68.02

Таблица 4. Термодинамические показатели процесса адсорбции 1-(4-изогексилфенокси)-2-диэтиламино-метил)-3-пропилпиридиний бромида (II)

$C \times 10^5$, моль/л	T , К	$K_{\text{адс}} \times 10^{-3}$, М ⁻¹	$-\Delta G_{\text{адс}}$, кДж/моль	$-\Delta H_{\text{адс}}$, кДж/моль	$-\Delta S_{\text{адс}}$, Дж/моль
5.5	298	64.52	37.39	52.42	50.44
	303	44.44	37.08		50.63
	313	26.16	36.92		49.52
	323	14.88	36.59		49.00
	333	6.72	35.52		50.75
11.0	298	72.4	37.67	57.26	65.74
	303	68.67	38.01		63.53
	313	38.76	37.95		61.93
	323	18.16	37.17		62.20
	333	13.08	37.36		59.76
22.1	298	76.31	37.81	59.73	73.56
	303	45.75	37.15		74.52
	313	30.28	37.30		71.66
	323	17.02	36.95		70.73
	333	5.99	35.20		73.66

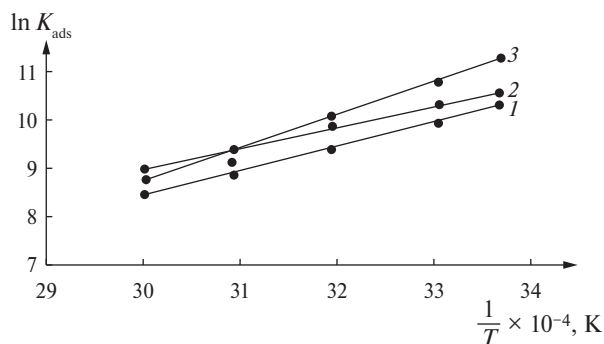


Рис. 2. Зависимости $\ln K_{\text{адс}}$ от $f\left(\frac{1}{T}\right)$ соединения I в концентрациях 6.5 (1), 13.1 (2), 26.2 моль/л (3).

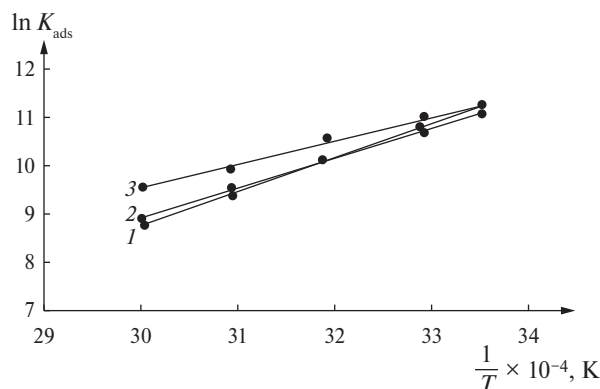


Рис. 3. Зависимости $\ln K_{\text{адс}}$ от $f\left(\frac{1}{T}\right)$ соединения II в концентрациях 5.5 (1), 11.0 (2), 22.1 моль/л (3).

Как видно из табл. 3 и 4, полученные значения $K_{\text{адс}}$ указывают на образование прочной хемосорбированной пленки на поверхности стали. Выявлено, что значения констант равновесия уменьшаются с ростом температуры. Высокие значения $K_{\text{адс}}$ (например, для соединения II) свидетельствуют о его высокой адсорбции на поверхности стали Ст. 3, что можно объяснить наличием в его структуре одновременно нескольких центров адсорбции (азотсодержащие фрагменты, ароматическое кольцо и т.д.).

Связь между константой равновесия ($K_{\text{адс}}$) и свободной энергией адсорбции ($\Delta G_{\text{адс}}$) описывается нижеследующим уравнением [1, 5]:

$$\Delta G_{\text{адс}} = RT \ln(55.5 K_{\text{адс}}), \quad (2)$$

где R — газовая постоянная, $\Delta G_{\text{адс}}$ — свободная энергия адсорбции, $K_{\text{адс}}$ — константа равновесия, T — абсолютная температура, 55.5 — молярная концентрация воды. Полученные результаты приведены в табл. 3 и 4.

Как видно, свободная энергия Гиббса ($\Delta G_{\text{адс}}$) имеет отрицательное значение для обоих соединений, что свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса адсорбции их на поверхности стали с образованием достаточно прочной защитной пленки [5].

Используя зависимость $\ln K_{\text{адс}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 2 и 3, табл. 3 и 4), рассчитали значения энтальпии ($\Delta H_{\text{адс}}$) по формуле:

$$\Delta H_{\text{адс}} = -R \text{tg} \alpha, \quad (3)$$

Значения $\Delta H_{\text{адс}}$ (табл. 3 и 4) указывают на то, что адсорбция ингибиторов I и II на поверхности стали Ст. 3 в сернокислотной среде является экзотермическим процессом. Вычисленные высокие значения $\Delta H_{\text{адс}}$, и особенно для соединения II, можно связать с наличием в его структуре дополнительной аминотетильной группы в сравнении с соединением I.

Энтропия процесса адсорбции ($\Delta S_{\text{адс}}$) вычислена по нижеследующей формуле [1]:

$$\Delta G_{\text{адс}} = \Delta H_{\text{адс}} - T \Delta S_{\text{адс}}. \quad (4)$$

Полученные значения $\Delta S_{\text{адс}}$ приведены в табл. 3 и 4. Как видно, их значения являются отрицательными ($\Delta S_{\text{адс}} < 0$). Достаточно высокие значения $\Delta S_{\text{адс}}$ (до 74.52 Дж/моль), возможно, связаны с увеличением беспорядка за счет адсорбции исследуемых молекул и десорбции молекул воды [3].

Таким образом, синтезированные нами соединения, содержащие в структурах различные функциональные группы, являются эффективными ингибиторами коррозии стали Ст. 3 в 0.5 Н H_2SO_4 . Они обладают высокими сорбционными свойствами по отношению к стали Ст. 3. Высоким ингибирующим действием обладает 1-(4-изогексил-2-диэтиламинотетил)-3-пропилпиридиний бромид, степень защиты которого от коррозии при температуре 298 К и его концентрации 22.1×10^{-5} моль/л составляет 97.0%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mehdiyeva G.M., Bairamov M.R., Hosseinzadeh Sh.B., Hasanova G.M.* // Turk. J. Chem. 2020. № 3. P. 668.
2. *Tsoeunyane M.G., Makhatha M.E., Arotiba O.A.* // Intern. J. of Corrosion. 2019. Article ID 7406409: 12.
3. *Rbaa M., Galai M., Benhiba F., Obot I.B. et al.* // Ionics. 2019. V. 25. P. 3473.
4. *Chakravarthy M.P., Mohana K.N.* // ISRN Corrosion. 2014. Article ID 687276.
5. *Abd El-Lateef H.M., Tantawy A.H., Abdelhamid A.A.* // J. of Surfactants and Detergents. 2017. V. 20. P. 735.
6. *Abdel Hameed R.S., Alfakeer M., Abdallah M.* // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2018. V. 54. P. 599.
7. *Kudryavtsev D.B., Panteleeva A.R., Yurina A.V. et al.* // Petroleum Chemistry. 2009. V. 49. № 3. P. 193.
8. *Ashassi-Sorkhabi H., Asghari E., Ejbari P.* // Acta Chimica Sloveni. 2011. V. 58. P. 270.
9. *Vishwanatham S., Haldar N.* // Corrosion Science. 2008. V. 50. № 11. P. 2999.
10. *Fouda A.S., Eldesoky A.M., Elmosi M.A. et al.* // Intern. J. of Electrochem. Science. 2013. № 8. P. 10219.
11. *Badawi A.M., Hegazy M.A., El-Sawy A.A. et al.* // Materials Chemistry and Physics. 2010. V. 124. P. 458.
12. *Решетников С.М.* Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК: 543.544.5:547.574.2: 547.388.4

ОСОБЕННОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ ОКСИМОВ
АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В УСЛОВИЯХ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

© 2024 г. И.Г. Зенкевич^а, *, А. Деруиш^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: izenkevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.07.2023

После доработки 15.09.2023

Принята к публикации 18.09.2023

Аномалии хроматографического удерживания сорбатов в обращенно-фазовой ВЭЖХ часто объясняют вариациями их механизмов удерживания. Однако не менее важной причиной представляется изменение химической природы сорбатов за счет взаимодействия с компонентами элюента. Охарактеризованы хроматографические свойства нескольких оксимов ароматических карбонильных соединений в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии, включая их индексы удерживания и результаты рекуррентного контроля зависимостей времен удерживания сорбатов от концентрации органического компонента элюента. Такой контроль позволяет выявить существенно большее количество аномалий времен удерживания, чем другими способами. Хроматографическая информация дополнена спектральными параметрами, а именно относительными оптическими плотностями $A_{\text{отн}} = A(I_1)/A(I_2)$. В ряду оксимов обнаружены соединения, стабильные в условиях разделения, а также примеры обратимой гидратации (оксимы 2-метокси- и 3,4-диметоксибензальдегидов) и необратимого гидролиза (оксимы 2- и 4-гидроксибензальдегидов, ацетофенона) с образованием соответствующих альдегидов. Показано, что коэффициенты зависимости индексов удерживания от концентрации органического компонента элюента для альдегидов преимущественно удовлетворяют неравенству $dRI/dC > 0$, а для их оксимов обычно отрицательны. Следовательно, разности индексов удерживания $\Delta RI = RI(\text{оксим}) - RI(\text{альдегид})$ в обращенно-фазовой (ОФ) высокоэффективной жидкостной хроматографии не постоянны, а уменьшаются при увеличении концентрации метанола в элюенте.

Ключевые слова: оксимы ароматических карбонильных соединений, обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография, индексы удерживания, рекуррентный контроль времен удерживания.

DOI: 10.31857/S0044453724030162, EDN: QOWIIC

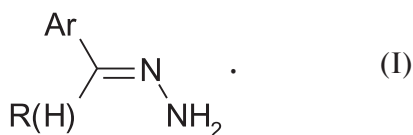
Необходимость и целесообразность характеристики органических соединений газохроматографическими индексами удерживания (RI) [1] в настоящее время не вызывает сомнений, что подтверждается постоянным расширением и совершенствованием включающих такие данные массивов справочной информации. Например, последняя версия (2023 г.) базы данных NIST [2] содержит около 492 тысяч значений таких индексов приблизительно для 153 тысяч соединений. Подобные массивы полезны не только для

идентификации представленных в них объектов, но и с целью выявления отсутствующих в них ранее не охарактеризованных соединений.

В обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) концепция индексов удерживания значительно менее «популярна», несмотря на известные примеры ее эффективного применения [3, 4]. Это связано с тем, что в таком варианте разделения эти параметры подвержены влиянию гораздо

большого числа факторов (состав, рН элюента и другие), чем в газовой хроматографии, что снижает их межлабораторную воспроизводимость и, в сочетании с меньшим диапазоном вариаций, делает их менее информативными. Кроме того, возможны различные взаимодействия сорбатов с компонентами элюента, в том числе смещение кислотно-основных равновесий, таутомерные превращения, обратимое образование гидратов, необратимый гидролиз и другие процессы. Подобная нестабильность анализируемых соединений осложняет выявление закономерностей их поведения в ОФ ВЭЖХ (в том числе определение RI), а поэтому ее примеры заслуживают детальной характеристики.

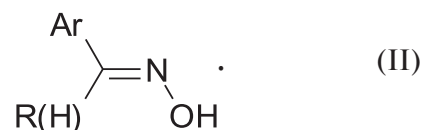
Если говорить о химической природе сорбатов, для которых взаимодействие с компонентами элюентов в ОФ ВЭЖХ вероятнее всего, то это, прежде всего, наиболее полярные соединения (гидратация) и соединения, которые могут образовываться в результате реакций конденсации с отщеплением воды (гидразоны, оксимы, семикарбазоны, ацетали, кетали и другие). Поскольку элюенты в ОФ ВЭЖХ содержат воду, то ее присутствие может приводить к протеканию обратных реакций гидролиза подобных соединений, особенно в кислой среде ($\text{pH} < 7$). Если подтверждение быстрого необратимого гидролиза таких сорбатов, как правило, не вызывает затруднений (например, в результате сравнения их параметров удерживания с параметрами ожидаемых продуктов гидролиза), то выявление гидролиза именно в процессе разделения представляет собой более сложную задачу. Подобные особенности были отмечены, например, при характеристике незамещенных гидразонов ароматических карбонильных соединений:



Гидразоны алкилароматических кетонов стабильны в условиях разделения, тогда как гидразоны ароматических альдегидов склонны к частичному или полному гидролизу в элюенте [5]. Если учесть, что такие гидразоны термически нестабильны в условиях газохроматографического разделения [6], то это создает серьезные проблемы анализа соединений данного класса.

Нестабильность некоторых незамещенных гидразонов в условиях ОФ ВЭЖХ заставляет подробнее рассмотреть возможности

применения этого метода разделения к их ближайшим структурным аналогам — оксима:



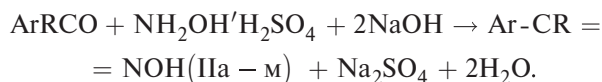
В результате сравнения химических свойств этих соединений было предположено [7], что оксимы в целом более устойчивы к гидролизу, чем незамещенные гидразоны, однако полностью исключить вероятность этого процесса в условиях ОФ ВЭЖХ нельзя. Проверка этого предположения при определении индексов удерживания оксимов ароматических карбонильных соединений и составляет предмет настоящей работы.

До настоящего времени преобладающим способом характеристики хроматографического поведения сорбатов в ОФ ВЭЖХ являлось установление зависимости их времен удерживания (или родственных величин: коэффициентов емкости, факторов удерживания, объемов удерживания и др.) от содержания органических компонентов элюентов, $t_R(C)$ [8–13]. Часто такую характеристику предпринимали с целью выбора оптимальных условий разделения сорбатов. Из группы оксимов таким образом охарактеризованы оксим циклогексанона [14], оксимы нескольких ароматических альдегидов [15] и некоторых антибиотиков [16, 17]. Необычный характер зависимостей $t_R(C)$ (с минимумами) выявлен для оксимов, содержащих катионы пиридиния [18]. Для производных 2-гидрокси-4-нафтохинон-1-оксима удалось разделить прототропные таутомеры [19]. Однако в целом систематическую характеристику соединений этого класса не проводили. Например, даже для оксима простейшего ароматического альдегида — бензальдегида — до настоящего времени неизвестны ни значения газохроматографических RI [2], ни аналогичные данные в ОФ ВЭЖХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксимы ароматических карбонильных соединений синтезированы взаимодействием сульфата гидроксиламина («Реахим», Москва) в щелочной среде со следующими замещенными бензальдегидами: (а) 2-метил- (Lancaster), (б) 4-метил-, (в) 2-гидрокси- (Aldrich, США), (г) 4-гидрокси-, (д) 2-метокси- (Fluka, Великобритания), (е) 4-метокси- («Реахим», Киевский завод), (ж) 3-гидрокси-4-метокси (ванилин, Ferak

Berlin, Германия), (з) 4-гидрокси-3-метокси (изованилин, Janssens Chimica, Бельгия), (и) 3,4-диметокси (вератровый альдегид, Acros, Бельгия), а также кетонами $C_6H_5COC_nH_{2n+1}$ с $n = 1, 3$: (к) ацетофенон, (л) пропиофенон и (м) бутирофенон (Sigma-Aldrich Rus LLC, Россия). Эти же кетоны использованы в качестве реперных компонентов при определении индексов удерживания:



К приблизительно 100 мкл (или 100 мг для твердых веществ) альдегида (0.65–0.80 мМ) добавляли 2–4 мл изопропилового спирта («х.ч.», «Криохром», Санкт-Петербург), приблизительно 100 мг сульфата гидроксилamina (0.80 мМ) и 40 мг едкого натра (1 мМ). Реакционные смеси выдерживали при комнатной температуре в течение суток при периодическом перемешивании и далее разбавляли элюентом в 10^3 раз для их дозирования в хроматограф. Для приготовления элюентов для ВЭЖХ использовали метанол («х.ч.», «Криохром», Санкт-Петербург) и деионизованную воду (удельное сопротивление – 18.2 МОм см). Дегазирование водно-ацетонитрильных растворов осуществляли фильтрованием под вакуумом и обработкой ультразвуком с использованием установки «Сапфир ТТЦ», 420 Вт («Сапфир», Россия). Значения pH элюента составляют приблизительно 6.2.

Условия хроматографического анализа. Все оксимы характеризовали без их выделения из реакционных смесей, рассматривая их образование как реакцию дериватизации [20]. Определение времен удерживания проводили на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20 Prominence с диодно-матричным детектором и колонкой Phenomenex C18 длиной 250 мм, внутренним диаметром 4.6 мм (размер частиц сорбента – 5 мкм) в различных изократических режимах. Расход элюента – 1.0 мл/мин, температура колонки – 30 °С. Содержание метанола в элюенте варьировали от 30 до 80 об.%. Пробы дозировали с использованием автосамплера SIL-20A/AC, объем проб – 20 мкл. Кратность параллельных определений – 2–3; разброс времен удерживания аналитов в диапазоне до 10 мин обычно не превышал 0.01–0.02 мин.

Обработка результатов. В условиях изократического элюирования оксимы характеризовали логарифмическими индексами удерживания [1]:

$$RI_x = RI_n + (RI_{n+k} - RI_n) \times \frac{\lg(t_{R,x}) - \lg(t_{R,n})}{\lg(t_{R,n+k}) - \lg(t_{R,n})}, \quad (1)$$

где t_R , $t_{R,n}$ и $t_{R,n+k}$ – времена удерживания целевого аналита (x) и ближайших к нему по параметрам удерживания реперных компонентов с присвоенными им значениями индексов удерживания RI_n и RI_{n+k} . В качестве реперных компонентов в ОФ ВЭЖХ используют *n*-алкилфенилкетоны $C_6H_5COC_nH_{2n+1}$, $RI_n = 100n_C$, где n_C – суммарное число атомов углерода в молекуле.

Необходимые для вычисления логарифмических индексов удерживания времена удерживания теоретически несорбируемых компонентов (t_0) оценивали по временам удерживания трех реперных *n*-алкилфенилкетонов по формуле Петерсона и Хирша [21]:

$$t_0 \approx (t_{R,1}t_{R,3} - t_{R,2}^2) / (t_{R,1} + t_{R,3} - 2t_{R,2}). \quad (2)$$

Для статистической обработки параметров удерживания использовали ПО Excel (Microsoft Office, 2010). Вычисление параметров рекуррентных зависимостей с шагом варьирования концентраций органического растворителя в составе элюентов $\Delta C = 10\%$ и построение графиков проводили с использованием ПО Origin (версии 4.1 и 8.1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеристика индексов удерживания. В настоящей работе охарактеризованы оксимы девяти ароматических альдегидов (II а–и) и трех ароматических кетонов (II к–м). Поскольку одной из главных целей было рассмотрение именно индексов удерживания, то первой представлена табл. 1, включающая значения RI .

В табл. 1 указаны заместители в арильных фрагментах молекул, значения индексов удерживания (RI) оксимов и их предшественников (альдегидов) при использовании элюентов, различающихся концентрациями метанола (C) от 30 до 80 об.% с шагом 10%, а также значения относительных оптических плотностей $A_{отн} = A(254)/A(220)$ [5, 22, 23]. Значимые различия значений $A_{отн}$ служат доказательством превращения ароматических карбонильных соединений в соответствующие оксимы в результате обработки гидроксилaminом. В некоторых случаях времена и, следовательно,

индексы удерживания этих соединений близки, однако если при этом значения $A_{\text{отн}}$ различаются, то это является однозначным признаком протекания реакции. По значениям $RI(C)$ вычислены коэффициенты dRI/dC зависимости RI от содержания метанола в элюенте и соответствующие им коэффициенты корреляции линейных регрессий (R). Дополнительные комментарии к выявленным аномалиям приведены в последней графе. Для трех альдегидов значения RI хорошо совпадают с независимо определенными в работе [5] величинами; для вычисления dRI/dC при этом использованы объединенные наборы данных. Индексы удерживания алкилароматических кетонов ацетофенона, пропиофенона и бутирофенона по определению полагают равными 800, 900 и 1000 и поэтому в табл. 1 не представлены.

Сопоставление нескольких значений $RI(C)$, определенных для элюентов с $30 \leq C \leq 80$ об.%, так же как и нескольких значений $A_{\text{отн}}$, делает возможным выявление аномальных величин (выделены в табл. 1 жирным шрифтом). Если они больше средних значений для других концентраций метанола или же соответствующие им точки расположены выше линий регрессии, то это отражено в комментариях, если же меньше — надстрочным символом « $\sim$ ». Однако число таких аномалий, выявляемых при рассмотрении индексов, относительно невелико. Так, например, для 2-метилбензальдегида значения RI при $C = 30$ и 40% (805 и 806) заметно меньше остальных (870–885). То же относится к величинам $A_{\text{отн}}$ при $C = 30 - 40\%$ (0.11–0.12) и остальным (4.3–4.8).

В обращенно-фазовой ВЭЖХ аномалии удерживания часто объясняют изменениями механизмов взаимодействия «сорбат — сорбент». Однако важно заметить, что если такие аномалии одновременно наблюдаются не только для параметров удерживания, но и для значений $A_{\text{отн}}$, то это однозначно подтверждает, что их причиной является изменение не механизмов сорбции, а химической природы сорбатов. Вариации $A_{\text{отн}}$ означают, что химические превращения затрагивают хромофоры в молекулах. При высоком содержании воды в элюенте одной из причин вариаций $A_{\text{отн}}$ может быть обратимое образование гидратных форм сорбатов, что согласуется с известными для многих соединений литературными данными [24–26]:



При этом для альдегидов нельзя исключить их обратимый метанолиз, эквивалентный образованию ковалентных гидратов или полуацеталей:



Особенности величин $A_{\text{отн}}$ отмечены как для самого 2-метилбензальдегида, так и для его оксима при $C = 30\%$ (0.07 по сравнению с 0.96–1.23). Подобные аномалии значений RI и $A_{\text{отн}}$ прослеживаются и для оксима 4-метилбензальдегида при концентрациях метанола в элюенте 30 и 40%. Встречаются примеры завышения значений $A_{\text{отн}}$ при низких концентрациях метанола по сравнению с остальными: 4-гидроксibenзальдегид, ванилин и 3,4-диметоксибензальдегид. Правда, можно заметить, что в целом воспроизводимость спектральных отношений $A_{\text{отн}} = A(254)/A(220)$ невысока и зависит от абсолютной интенсивности хроматографических пиков, что может быть связано с наличием поглощающих в УФ-области примесей в элюенте.

И, наконец, достаточно неожиданные примеры хроматографического поведения выявлены при сравнении индексов удерживания 2- и 4-гидроксibenзальдегидов и главных компонентов их реакционных смесей с гидроксиламином. При всех концентрациях метанола в элюенте значения RI 2-гидроксibenзальдегида и соответствующего ему продукта реакции различаются всего на (–2) – (+7) единиц, а $A_{\text{отн}}$ составляют 0.74 ± 0.16 и 0.80 ± 0.06 соответственно, т.е. практически совпадают друг с другом. При содержании метанола в элюенте $C = 50\%$ индекс удерживания 4-гидроксibenзальдегида статистически значимо отличается от RI компонента реакционной смеси (751 и 792 соответственно), так же как и времена удерживания (8.80 и 10.82 мин, см. далее). Однако при увеличении C до 60–80% они становятся практически одинаковыми. Если этот факт сопоставить с равенством значений $A_{\text{отн}}$ (табл. 1), то следует заключить, что они принадлежат одним и тем же соединениям, а именно альдегидам. Подобное же сходство значений RI и $A_{\text{отн}}$ отмечено для ацетофенона и главного компонента его реакционной смеси с гидроксиламином. Для

Таблица 1. Индексы удерживания ароматических карбонильных соединений и их оксимов при разных концентрациях метанола в элюенте (RI), относительные оптические плотности $A_{отн} = A(254/220)$, значения dRI/dC и разности индексов удерживания «оксим-альдегид» (ΔRI). Аномальные значения выделены жирным шрифтом с указанием «направления» отклонений (отмечено в комментариях или надстроочный символ ⁻). Прочерк означает, что определение RI и $A_{отн}$ при этой концентрации метанола не проводили.

Заместители в фенильном фрагменте	Индекс удерживания, $A_{отн}$ и ΔRI	Концентрация метанола в элюенте, C, % объемн.						Средние значения $A_{отн}$	dRI/dC (R), комментарии
		30	40	50	60	70	80		
2-Метил (а)	RI (альдегид)			870	878	885	876		
	$A_{отн}$			4.60	4.77	4.79	4.27	4.6 ± 0.2	
	RI (альдегид) [5]	—	—	870	874	879	884		0.36 ± 0.13 (0.76)*
	$A_{отн}$ [5]	—	—	2.51	2.00	1.71	1.52	1.9 ± 0.4	
	RI (оксим)	796	826	846	837	825	799		-1.5 ± 0.3 (-0.968)
4-Метил (б)	$A_{отн}$	0.07 ⁻	0.93	1.18	1.23	0.96	1.17	1.09 ± 0.14	
	ΔRI	—	—	-24; -14	-41; -23	-60; -35	-77; -62		
	RI (альдегид)	—	—	857	857	858	846		
	$A_{отн}$	—	—	3.63	3.93	3.39	3.20	3.5 ± 0.3	
	RI (альдегид) [5]	—	—	860	860	860	861		-0.14 ± 0.15 (-0.35)*
2-Гидроксн (в)	$A_{отн}$ [5]	—	—	2.36	2.01	2.02	1.97	2.1 ± 0.2	
	RI (оксим)	—	806 ⁻	855	855	842	813		-1.4 ± 0.5 (-0.906)
	$A_{отн}$	—	0.83 ⁻	1.82	1.78	1.07	1.86	1.6 ± 0.4	Значение $A(40)$ меньше остальных
	ΔRI	—	—	-2; -5	-2; -5	-16; -18	-33; -48		
	RI (альдегид)	782	785	790	798	802	798		
2-Гидроксн (в)	$A_{отн}$	0.92	0.91	0.84	0.61	0.60	0.59	0.74 ± 0.16	
	RI (альдегид) [5]	—	—	795	804	811	819		0.58 ± 0.13 (0.85)*
	RI (оксим)	780	785	792	799	808	805		
	$A_{отн}$	0.88	0.86	0.80	0.72	0.82	0.77	0.80 ± 0.06	Значения RI и A практически совпадают с данными для альдегида
	ΔRI	-2	0	+2; -3	+1; -5	+6; -3	+7; -12		

Продолжение табл. 1

Заместители в фенильном фрагменте	Индекс удерживания, $A_{\text{отн}}$ и ΔRI	Концентрация метанола в элюенте, $C, \%$ объемн.						Средние значения $A_{\text{отн}}$	$dRI/dC (R)$, комментарии
		30	40	50	60	70	80		
4-Гидроксигруппы (г)	RI (альдегид)	706	694	751	796	846	886		4.6 ± 0.1 (0.9992)
	$A_{\text{отн}}$			0.04	0.04	0.04	0.04	0.04 ± 0.00	
	RI (оксим)	747	798	792	800	846	886		3.3 ± 0.6** (0.969)
	$A_{\text{отн}}$			0.02	0.07	0.07	0.04	0.04 ± 0.02	
2-Метокси (д)	ΔRI	–	–	41	4	0	0		Значения RI и A практически совпадают с данными для альдегида
	RI (альдегид)	–	–	902	907	908	892		–0.29 ± 0.34 (–0.51)
	$A_{\text{отн}}$	–	–	0.08	0.08	0.08	0.05	0.07 ± 0.02	
	RI (оксим)	822	805	799	788	772	746		–1.4 ± 0.1 (–0.978)
4-Метокси (е)	$A_{\text{отн}}$	0.75	0.71	0.76	0.67	0.76	0.54	0.70 ± 0.08	
	ΔRI			–103	–119	–136	–146		
	RI (альдегид)	802	793	790	789	789	782		–0.32 ± 0.07 (–0.92)
	$A_{\text{отн}}$	0.52	0.49	0.52	0.49	0.54	0.63	0.53 ± 0.05	
4-Гидрокси-3-метокси (Ванилин, [ж])	RI (оксим)	794	778	765	753	741	708		–1.31 ± 0.04 (–0.998)
	$A_{\text{отн}}$	1.23	1.24	1.34	1.29	1.28	0.52	1.28 ± 0.04	
	ΔRI	–8	–15	–25	–36	–48	–74		
	RI (альдегид)	699	707	749	797	846	887		4.6 ± 0.1 (0.9995)
	$A_{\text{отн}}$	0.33	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04 ± 0.01	
	RI (оксим)	672	655	643	635	623	611		–1.17 ± 0.06 (–0.995)
	$A_{\text{отн}}$	0.52	0.54	0.54	0.53	0.55	0.54	0.54 ± 0.01	
	ΔRI	–27	–52	–106	–162	–223	–276		

Окончание табл. 1

Заместители в фенильном фрагменте	Индекс удерживания, $A_{отн}$ и ΔRI	Концентрация метанола в элюенте, $C, \%$ объемн.						Средние значения $A_{отн}$	dRI/dC (R), комментарии
		30	40	50	60	70	80		
3-Гидрокси- 4-метокси (Изованилин, [3])	RI (альдегид)	746	706	750	796	846	886		4.6 ± 0.1 (0.9995)
	$A_{отн}$	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05 ± 0.01	
	RI (оксим)	691	669	653	642	630	614		−1.47 ± 0.09 (−0.993)
	$A_{отн}$	0.54	0.55	0.53	0.53	0.53	0.52	0.53 ± 0.01	
	ΔRI	−55	−47	−97	−154	−216	−272		
3,4-Диметок- си (и)	RI (альдегид)	760	739	750	797	845	887		4.6 ± 0.1 (0.9996)
	$A_{отн}$			0.04	0.04	0.04	0.04	0.04 ± 0.00	
	RI (оксим)	753	724	707	694	680	668		−1.63 ± 0.14 (−0.985)
	$A_{отн}$	0.58	0.34	0.59	0.62	0.60	0.57	0.55 ± 0.10	
	ΔRI	−7	−15	−43	−103	−165	−219		
Ацетофенон (к)	$A_{отн}$ (кетон)	—	—	3.34	2.85	2.78	2.53	2.8 ± 0.3	
	RI (оксим)	816	802	803	803	810	800		
	$A_{отн}$	3.70	3.51	3.31	2.12	2.21	1.97	2.8 ± 0.3	**
	ΔRI	16	2	3	3	10	0		Значения RI и A практически совпадают с данными для альдегида
	$A_{отн}$ (кетон)	—	—	1.98	2.56	2.29	1.82	2.2 ± 0.3	
Пропиофенон (л)	RI (оксим)	887	872	915	902	893	862		−1.7 ± 0.3 (−0.962)
	$A_{отн}$	0.34 [−]	0.40 [−]	1.14	1.16	1.18	0.99	1.12 ± 0.09	Значения A(30) и A(40) меньше остальных
	ΔRI	−13	−28	15	2	−7	−38		
	$A_{отн}$ (кетон)	—	—	2.78	2.76	2.52	2.37	2.6 ± 0.2	
	RI (оксим)	—	968	1015	1015	987	948		−2.3 ± 0.6 (−0.932)
Бутирофенон (м)	$A_{отн}$		0.29 [−]	1.09	1.12	1.14	1.13	1.12 ± 0.02	Значение A(40) меньше остальных
	ΔRI		−32	15	15	−13	−52		

* Для указанных альдегидов приведены значения dRI/dC (R), вычисленные по объединенным наборам значений RI как настоящей работы, так и публикации [5]. ** Значение dRI/dC исключено из рассмотрения из-за гидролиза этого оксима в ходе хроматографического разделения (см. комментарии в тексте).

следующих гомологов (пропиофенон и бутирофенон) такие совпадения не выявлены.

Возможно несколько причин этого. Во-первых, ацетофенон, 2- и 4-гидроксibenзальдегиды теоретически могут не взаимодействовать с гидроксиламином в выбранных условиях. Однако это представляется маловероятным, так как для остальных ароматических альдегидов (включая, например, 4-гидрокси-3-метокси- и 3-гидрокси-4-метоксибензальдегиды) и других кетонов такие аномалии не наблюдаются. Вторая возможность состоит в быстром гидролизе оксимов при растворении реакционных смесей в большом количестве содержащего воду элюента на стадии подготовки проб. И, в-третьих, гидролиз оксимов возможен в процессе разделения при движении их хроматографических зон по колонке, что проявляется в искажении форм хроматографических пиков и наблюдалось в случае незамещенных гидразонов ароматических альдегидов [5]. Следовательно, из перечисленных причин наиболее вероятной представляется вторая. Если так, то вычисленные для таких «проблемных» оксимов значения коэффициентов dRI/dC некорректны и исключены из дальнейшего рассмотрения.

Таким образом, сделанный в работе [7] вывод о большей устойчивости оксимов к гидролизу по сравнению с незамещенными гидразонами справедлив, скорее всего, лишь для отдельных представителей этих классов. С учетом отмеченной в работе [5] устойчивости незамещенных гидразонов ароматических кетонов в ОФ ВЭЖХ, в отличие от гидразонов ароматических альдегидов, можно заключить, что в обоих классах соединений встречаются примеры различного поведения в таких условиях.

Серия охарактеризованных оксимов (II а-и) включает различающиеся по природе заместителей (метильные, гидрокси- и метоксигруппы) и, следовательно, хромофоров производные простейших ароматических альдегидов. Поэтому неудивительно, что их характеристики, в том числе значения dRI/dC , заметно различаются. Относительно коэффициентов dRI/dC в работе [27] был сделан вывод: чем полярнее (гидрофильнее) сорбат, тем меньше этот коэффициент. Однако различные характеристики полярности (по данным [28] их более ста) ароматических карбонильных соединений и соответствующих им оксимов не позволяют выбрать

Таблица 2. Значения факторов гидрофобности lgP

Карбонильное соединение	lgP	lgP оксима
Бензальдегид	1.46 ± 0.02	1.49
2-Гидроксibenзальдегид	1.83 ± 0.19	1.88
4-Гидроксibenзальдегид	1.3	1.2
4-Метоксibenзальдегид	1.7	1.5
Ацетофенон	1.70 ± 0.09	1.88
Пропиофенон	2.23 ± 0.05	2.27

из них наиболее полярные. Судя по наличию в молекулах активного атома водорода, можно предполагать, что оксимы более гидрофильны. Однако если сравнить «классические» характеристики полярности органических соединений (дипольные моменты (m) и диэлектрические константы (ϵ)), то они больше у карбонильных соединений. Например, для бензальдегида $\mu = 2.9$ D и $\epsilon = 17.8$, тогда как для бензальдоксима $\mu = 0.9$ D и $\epsilon = 3.8$. С другой стороны, значения факторов гидрофобности lgP , известные даже для ограниченного числа структурных аналогов, показывают, что ароматические карбонильные соединения и их оксимы сопоставимы по этому параметру (табл. 2).

В то же время соотношение величин dRI/dC , которые также можно рассматривать как еще одну характеристику полярности, для ароматических карбонильных соединений и их оксимов оказывается обратным. Если для самих альдегидов значения dRI/dC варьируют в диапазоне $(-0.3) - 4.6$, то у соответствующих оксимов они меньше и принадлежат более узкому диапазону $(-1.2) - (-1.6)$ (табл. 1). Эта закономерность объясняет важную хроматографическую особенность оксимов ароматических альдегидов в ОФ ВЭЖХ. Если для альдегидов преимущественно $dRI/dC > 0$, а для их оксимов $dRI/dC < 0$, то разности индексов удерживания $DRI = RI(\text{оксим}) - RI(\text{альдегид})$ не постоянны, а в разной степени уменьшаются при увеличении концентрации метанола в элюенте. Это подтверждается данными табл. 1 для всех замещенных бензальдегидов: $(-19) \rightarrow (-70)$ (а), $(-8) \rightarrow (-42)$ (б), $(-103) \rightarrow (-146)$ (д), $(-8) \rightarrow (-58)$ (е), $(-52) \rightarrow (-276)$ (ж), $(-55) \rightarrow (-272)$ (з) и $(-43) \rightarrow (-219)$ (и). Подобные примеры существенно осложняют применение аддитивных схем оценки индексов удерживания в ОФ ВЭЖХ, а в ряде случаев делают его невозможным.

Таблица 3. Результаты рекуррентного контроля времен удерживания ароматических карбонильных соединений и их оксимов в сочетании с относительными оптическими плотностями $A_{\text{отн}} = A(254/220)$. Аномальные значения выделены жирным шрифтом с указанием «направления» отклонений. Прочерк означает, что определение R и $A_{\text{отн}}$ при этой концентрации метанола не проводили.

Заместители в фенильном фрагменте	Время удерживания и $A_{\text{отн}}$	Концентрация метанола в элюенте, $C, \% \text{ объемн.}$						R	Комментарии
		30	40	50	60	70	80		
2-Метил (а)	t_R (альдегид)	33.817	19.023	16.248	10.316	7.354	5.839	0.99999	Выброс точки $t_R(40) - t_R(50)$
	$A_{\text{отн}}$			4.60	4.77	4.79	4.27		
	t_R (оксим)	31.262	21.736	14.261	8.869	6.399	5.220	0.9997	Точки $t_R(70) - t_R(80)$ и $t_R(60) - t_R(70)$ отклоняются вверх от линии регрессии
	$A_{\text{отн}}$		0.93	1.18	1.23	0.96	1.17		
4-Метил (б)	t_R (альдегид)	33.373	17.484	15.124	9.536	6.896	5.587	0.9998	Выброс точки $t_R(40) - t_R(50)$
	$A_{\text{отн}}$	0.48 ⁻	0.50 ⁻	3.63	3.93	3.39	3.20		Значения $A(30)$ и $A(40)$ меньше остальных
	t_R (оксим)	-	18.953	15.001	9.459	6.636	5.320	0.9998	Точка $t_R(40) - t_R(50)$ отклоняется вверх от линии регрессии
	$A_{\text{отн}}$	-	0.83 ⁻	1.82	1.78	1.07	1.86		Значение $A(40)$ меньше остальных
2-Гидроксид (в)	t_R (альдегид)	27.852	16.431	10.702	7.713	6.074	5.211	0.9998	Нет аномалий
	$A_{\text{отн}}$	0.92	0.91	0.84	0.61	0.60	0.59		Нет аномалий
	t_R (оксим)	27.586	16.432	10.798	7.738	6.166	5.266		Значения t_R и A соответствуют исходному альдегиду (см. комментарии в тексте)
	$A_{\text{отн}}$	0.88	0.86	0.80	0.72	0.82	0.77		
4-Гидроксид (г)	t_R (альдегид)	14.982 ⁻	9.158	8.800	7.684	6.709	5.930	0.9996	Точки $t_R(30) - t_R(40)$ и $t_R(40) - t_R(50)$ отклоняются в разные стороны от линии регрессии
	$A_{\text{отн}}$			0.04	0.04	0.04	0.04		
	t_R (оксим)	21.852	18.913	10.817	7.772	6.699	5.981	1.000	Точка $t_R(30) - t_R(40)$ отклоняется вверх от линии регрессии
	$A_{\text{отн}}$			0.02	0.07	0.07	0.04		

Продолжение табл. 3

Заместители в фенильном фрагменте	Время удерживания и $A_{\text{отн}}$	Концентрация метанола в элюенте, $C, \% \text{ объемн.}$						R	Комментарии
		30	40	50	60	70	80		
2-Метокси (д)	t_R (альдегид)	-	-	19.337	11.556	7.772	5.978	0.99998	Нет аномалий
	$A_{\text{отн}}$	-	-	0.08	0.08	0.08	0.05		Нет аномалий
	t_R (оксим)	39.031 ⁻	18.916	11.151	7.460	5.700	4.853	1.000	Точка $t_R(30)-t_R(40)$ отклоняется вниз от линии регрессии
	$A_{\text{отн}}$	0.75	0.71	0.76	0.67	0.76	0.54		Нет аномалий
4-Метокси (е)	t_R (альдегид)	33.097	17.458	10.678	7.495	5.905	5.093	0.9996	Нет аномалий
	$A_{\text{отн}}$	0.52	0.49	0.52	0.49	0.54	0.63		Нет аномалий
	t_R (оксим)	30.999	15.673	9.448	6.647	5.340	4.610	0.9993	Нет аномалий
	$A_{\text{отн}}$	1.23	1.24	1.34	1.29	1.28	0.52 ⁻		Значение $A(80)$ меньше остальных
4-Гидрокси- 3-метокси (Ванилин, [ж])	t_R (альдегид)	14.167 ⁻	9.895	8.720	7.689	6.705	5.930	0.9993	Точка $t_R(30)-t_R(40)$ отклоняется вниз от линии регрессии
	$A_{\text{отн}}$	0.33	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04		Значение $A(30)$ больше остальных
	t_R (оксим)	11.444	7.250	5.476	4.698	4.286	4.077	0.9994	Нет аномалий
	$A_{\text{отн}}$	0.52	0.54	0.54	0.53	0.55	0.54		Нет аномалий
3-Гидрокси- 4-метокси, (Изованилин, [з])	t_R (альдегид)	20.820 ⁻	9.862	8.782	7.676	6.702	5.920	0.9993	Точка $t_R(30)-t_R(40)$ отклоняется вниз от линии регрессии
	$A_{\text{отн}}$	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.04		Нет аномалий
	t_R (оксим)	13.344	7.884	5.700	4.786	4.332	4.094	0.9993	Нет аномалий
	$A_{\text{отн}}$	0.54	0.55	0.53	0.53	0.53	0.52		Нет аномалий
3,4-Диметокси (и)	t_R (альдегид)	23.251 ⁻	12.153 ⁻	8.796	7.683	6.692	5.932	0.998	Точки $t_R(30)-t_R(40)$ и $t_R(40)-t_R(50)$ отклоняются вниз от линии регрессии
	$A_{\text{отн}}$	0.31	0.34	0.04	0.04	0.04	0.04		Значения $A(30)$ и $A(40)$ больше остальных

Заместители в фенильном фрагменте	Время удерживания и $A_{\text{отн}}$	Концентрация метанола в элюенте, $C, \%$ объемн.						R	Комментарии
		30	40	50	60	70	80		
Ацетофенон (к)	t_R (оксим)	21.929 ⁻	11.074	7.174	5.534	4.747	4.374	0.9995	Точка $t_R(30)-t_R(40)$ отклоняется вниз от линии регрессии
	$A_{\text{отн}}$	0.58	0.34	0.59	0.62	0.60	0.57		Нет аномалий
	t_R (кетон)	32.46	18.24	11.23	7.774	6.052	5.228	1.000	Нет аномалий
	$A_{\text{отн}}$	-	-	3.34	2.85	2.78	2.53	2.8 ± 0.3	Нет аномалий
	t_R (оксим)	37.194 ⁻	18.494	11.428	7.852	6.176	5.264	0.9998	Значения t_R и A близки к значениям для исходного кетона. Точка $t_R(30)-t_R(40)$ отклоняется вниз от линии регрессии
Пропиофенон (л)	$A_{\text{отн}}$	3.70	3.51	3.31	2.12	2.21	1.97		
	t_R (кетон)	75.82	36.76	19.15	11.232	7.624	6.950	1.000	Нет аномалий
	$A_{\text{отн}}$	-	-	1.98	2.56	2.29	1.82	2.2 ± 0.3	Нет аномалий
	t_R (оксим)	67.65 ⁻	30.02	20.86	11.306	7.50	5.719	0.9993	Точки $t_R(30)-t_R(40)$ и $t_R(40)-t_R(50)$ отклоняются в разные стороны от линии регрессии
	$A_{\text{отн}}$	0.34 ⁻	0.40 ⁻	1.14	1.16	1.18	0.99		Значения $A(30)$ и $A(40)$ меньше остальных
Бутирофенон (м)	t_R (кетон)	179.52	75.91	33.86	16.80	9.82	7.07	1.000	Нет аномалий
	$A_{\text{отн}}$	-	-	2.78	2.76	2.52	2.37	2.6 ± 0.2	Нет аномалий
	t_R (оксим)	-	60.15	36.86	17.89	9.49	6.515	0.998	Точка $t_R(40)-t_R(50)$ отклоняется вверх от линии регрессии
	$A_{\text{отн}}$	-	0.29 ⁻	1.09	1.12	1.14	1.13		Значение $A(40)$ меньше остальных

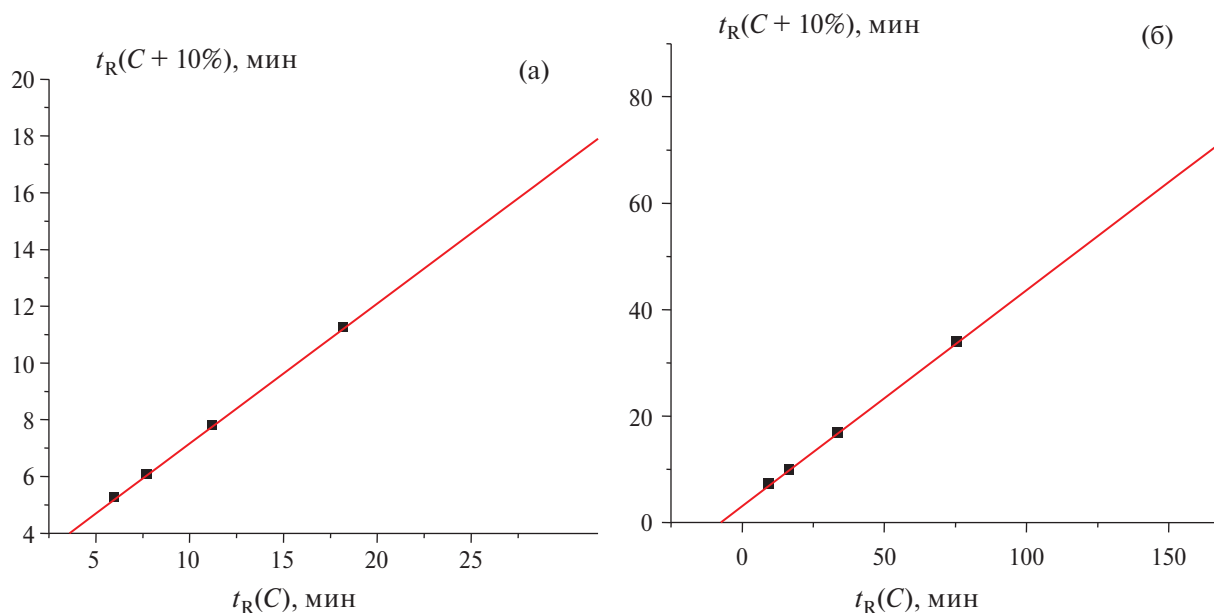


Рис. 1. Рекуррентная аппроксимация времен удерживания а) ацетофенона и б) бутирофенона, иллюстрирующая отсутствие аномалий их времен удерживания. Параметры уравнений линейной регрессии: а) $a = 0.4932 \pm 0.0005$, $b = 2.231 \pm 0.008$, $R = 1.000$, $S_0 = 0.01$; б) $a = 0.4059 \pm 0.0003$, $b = 3.05 \pm 0.02$, $R = 1.000$, $S_0 = 0.04$.

Рекуррентный контроль времен удерживания ароматических карбонильных соединений и их оксимов. Определение и характеристика индексов удерживания сорбатов в ОФ ВЭЖХ не препятствуют независимому параллельному рассмотрению их времен удерживания. Если цель такого рассмотрения — выявление аномалий хроматографического удерживания, то наиболее информативной формой представления данных является рекуррентная аппроксимация времен удерживания [29]:

$$t_R(C + \Delta C) = at_R(C) + b, \quad (5)$$

где $\Delta C = \text{const}$ — заданный постоянный «шаг» вариации концентрации органического компонента элюента; коэффициенты « a » и « b » вычисляются методом наименьших квадратов.

Таким образом, речь идет о рекуррентном контроле времен удерживания характеризуемых сорбатов. Значения времен удерживания охарактеризованных карбонильных соединений и их оксимов в интервале концентраций метанола в элюенте от 30 до 80% приведены в табл. 3. Дополнительно в ней дублированы значения $A_{\text{отн}}$, что представляется целесообразным для удобства их сопоставления со временами. Главная особенность приведенных данных состоит в том,

что рекуррентное представление времен удерживания позволяет выявить гораздо большее число их аномалий, чем рассмотрение индексов. Поскольку рекуррентные аппроксимации зависимостей $t_R(C)$ вида (3) в идеальных случаях линейны, то аномальные значения t_R можно выявлять по отклонениям точек от линий линейной регрессии. Аномальные значения выделены жирным шрифтом с указанием характера отклонений: завышены (отмечено в комментариях) или занижены (« $\bar{\bar{}}$ ») по сравнению с остальными.

Комментируя данные табл. 3, необходимо сразу же отметить, что кислотно-основные равновесия вида $B + H^+ \rightleftharpoons [BH]^+$, которые являются одной из причин отклонений рекуррентной аппроксимации времен удерживания от линейности [29], в случае оксимов можно не принимать во внимание. Дело в том, что значения pK_a оксимов значительно превышают pH элюента (около 6.2):

Оксим	pK_a
Бензальдегида	11.3 ± 0.1
2-Гидроксибензальдегида	9.1 ± 0.1
2-Метоксибензальдегида	11.9
Ацетофенона	11.4 ± 0.1

Меньшее значение pK_a 2-гидроксибензальдегида обусловлено наличием фенольной гидроксильной группы.

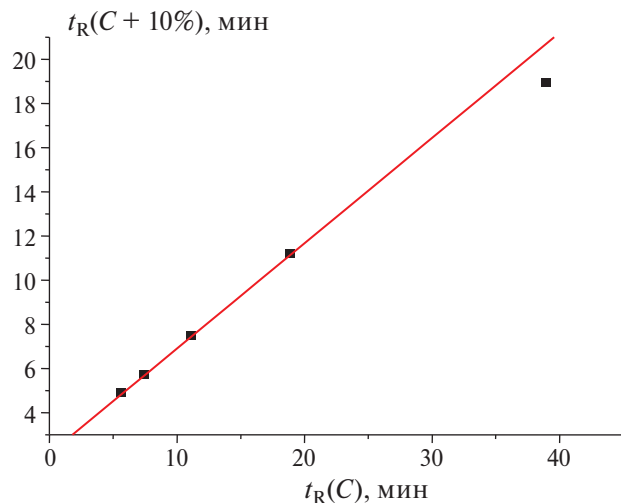


Рис. 2. Иллюстрация аномалии рекуррентной аппроксимации времен удерживания на примере оксима 2-метоксибензальдегида. Параметры уравнений линейной регрессии (без учета аномальной точки): $a = 0.4763 \pm 0.0006$, $b = 2.144 \pm 0.007$, $R = 1.000$, $S_0 = 0.006$.

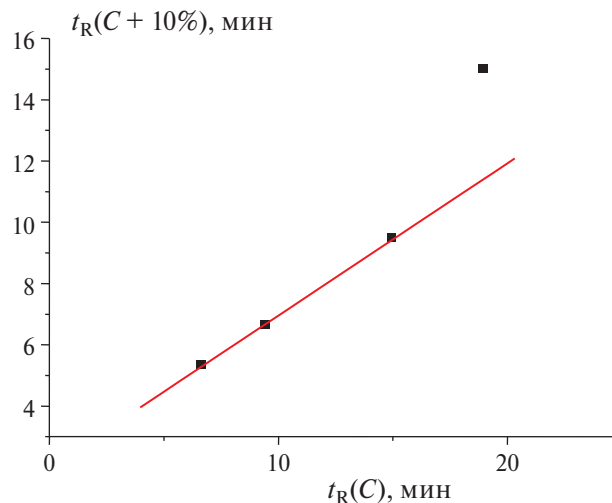


Рис. 3. Иллюстрация аномалии рекуррентной аппроксимации времен удерживания на примере оксима 4-метилбензальдегида. Параметры уравнений линейной регрессии (без учета аномальной точки): $a = 0.50 \pm 0.01$, $b = 1.99 \pm 0.11$, $R = 0.9998$, $S_0 = 0.06$.

Исходная предпосылка выявления факторов, влияющих на времена удерживания сорбатов, состоит в том, что при отсутствии каких-либо аномалий рекуррентные зависимости (4) линейны (коэффициенты корреляции превышают 0.999). Этот факт был неоднократно отмечен ранее [29], но, учитывая его особую важность, представляется целесообразным дополнительно его проиллюстрировать. Примером таких соединений являются, например, *n*-алкилфенилкетоны — реперные компоненты для определения индексов удерживания в ОФ ВЭЖХ. На рис. 1 приведены соответствующие зависимости для ацетофенона (а) и бутирофенона (б).

Подобные же линейные зависимости характеризуют поведение оксимов 4-метокси-, 4-гидрокси-3-метокси- и 3-гидрокси-4-метоксибензальдегидов. Рекуррентным аппроксимациям времен удерживания остальных оксимов присущи те или иные аномалии. Так, на графиках зависимости (4) для времен удерживания оксимов 2-метокси- и 3,4-диметоксибензальдегидов точки $t_R(30)$ – $t_R(40)$, соответствующие наибольшему содержанию воды в элюенте, отклоняются «вниз» от линий регрессии. Такой вид рекуррентных зависимостей свидетельствует об обратимой гидратации сорбатов (уравнение 3) [29, 30]. Экспериментальные доказательства

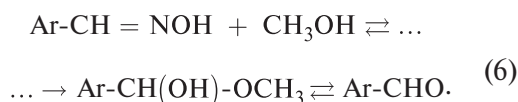
образования гидрата получены для оксима 4-гидроксибензальдегида [31, 32].

Для графической иллюстрации такой аномалии можно выбрать, например, данные для оксима 2-метоксибензальдегида (рис. 2). Подобные же отклонения зафиксированы также для оксимов ацето- и пропиофенонов (табл. 2). Интересно заметить, что подобные аномалии ранее наблюдали только при использовании элюентов, содержащих не метанол, а ацетонитрил [29]. Это обусловлено тем, что метанол образует гидраты, стабильность которых выше, чем многих органических соединений.

И, наконец, для оксимов 4-метилбензальдегида и 4-гидроксибензальдегида зарегистрированы не встречавшиеся ранее аномалии рекуррентной аппроксимации времен удерживания. Точки $t_R(30)$ – $t_R(40)$, соответствующие наибольшему содержанию воды в элюенте, отклоняются не вниз, а вверх от линий регрессии. Рисунок 3 иллюстрирует такую аномалию на примере оксима 4-метилбензальдегида.

Если отклонения точек «вниз» при наибольшем содержании воды в элюенте согласуются с образованием более гидрофильных гидратных форм сорбатов [29], то, если следовать такой же логике, отклонение точек «вверх» должно свидетельствовать о превращении сорбатов в более гидрофобные формы. Этот вопрос, безусловно,

заслуживает более подробного рассмотрения, и поэтому сейчас можно ограничиться лишь предположением: причиной подобных аномалий t_R может быть не гидратация, а частичный гидролиз оксимов с образованием соответствующих альдегидов. Если такой гидролиз протекает при движении хроматографических зон сорбатов по колонке, он может не приводить к регистрации продуктов гидролиза в виде отдельных пиков. Альтернативным процессом может быть метанолиз оксимов с образованием полуацеталей или -кеталей, которые не могут быть выделены из растворов препаративно из-за их нестабильности, но, по сравнению как с оксимами, так и с соответствующими карбонильными соединениями более, гидрофобны:



Если в заключение обсуждения вернуться к рассмотрению аномалий рекуррентной аппроксимации времен удерживания исходных альдегидов, то среди них встречаются примеры как их отсутствия (2-гидрокси-, 2-метокси- и 4-метоксибензальдегиды, а также, как было отмечено выше, все алкилфенилкетоны), так и отклонения точек «вниз» из-за гидратации (4-гидрокси-3-метокси-, 3-гидрокси-4-метокси- и 3,4-диметоксибензальдегиды). Однако наряду с этим для 2-метил-, 4-метил- и 4-гидроксибензальдегидов отмечены более сложные случаи отклонений, которые, при необходимости, могут потребовать более детального рассмотрения.

Можно полагать, что и в этих случаях причиной могут являться гидратация или метанолиз альдегидов (4). Рисунок 4 иллюстрирует такой случай на примере 4-гидроксибензальдегида.

В пользу такого предположения говорят и аномалии относительных оптических плотностей $A_{\text{отн}}$: при концентрациях метанола в элюенте 30 и 40% эти величины значимо отличаются от других значений $A_{\text{отн}}$. Так, например, для 2-метилбензальдегида значения $RI(30)$ и $RI(40)$ существенно меньше остальных, так же как и значения $A(30)$ и $A(40)$. Уменьшение $A_{\text{отн}}$ вполне объяснимо разрушением хромофора Ar-CO ароматических карбонильных соединений в ходе процессов (4) или (6).

Таким образом, на примере оксимов ароматических карбонильных соединений показано,

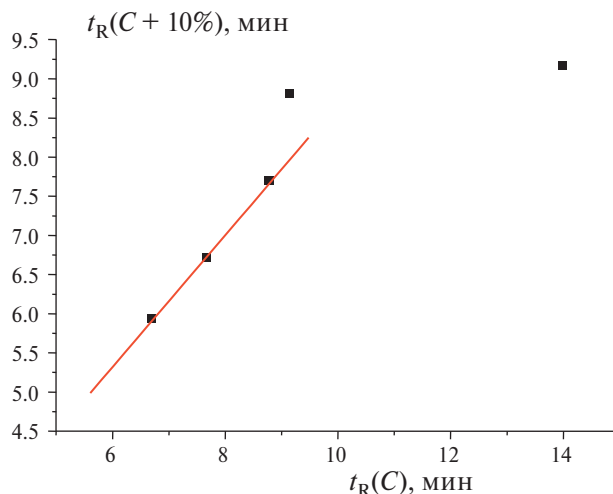


Рис. 4. Иллюстрация аномалий рекуррентной аппроксимации времен удерживания на примере 4-гидроксибензальдегида. Параметры уравнений линейной регрессии (без учета двух аномальных точек): $a = 0.84 \pm 0.02$, $b = 0.27 \pm 0.20$, $R = 0.9996$, $S_0 = 0.04$.

что детальная характеристика хроматографических свойств сорбатов в обращенно-фазовой ВЭЖХ должна включать как определение их индексов удерживания, так и рекуррентный контроль времен удерживания, точнее — зависимостей времен удерживания от концентраций органического компонента элюента. Подобный контроль позволяет выявить существенно большее количество аномалий времен удерживания, чем другие способы. Причиной большинства наблюдаемых аномалий являются не вариации механизмов удерживания, а изменения химической природы сорбатов за счет их взаимодействия с компонентами элюента. Для подтверждения этого целесообразно дополнение хроматографической информации спектральными параметрами, а именно — относительными оптическими плотностями $A_{\text{отн}} = A(I_1)/A(I_2)$. Вариации значений $A_{\text{отн}}$ свидетельствуют об изменении природы хромофоров в молекулах и, следовательно, о химических превращениях сорбатов.

Совместное рассмотрение указанных характеристик оксимов позволило обнаружить среди них соединения, стабильные в условиях разделения методом ОФ ВЭЖХ, а также выявить примеры их обратимой гидратации (оксимы 2-метокси- и 3-, 4-диметоксибензальдегидов) и необратимого гидролиза (оксимы 2- и 4-гидроксибензальдегидов, оксим ацетофенона) с образованием соответствующих альдегидов.

Установлено, что коэффициенты зависимости индексов удерживания от концентрации органического компонента элюента dRI/dC для альдегидов чаще всего больше нуля, тогда как для их оксимов $dRI/dC < 0$. Следовательно, разности индексов удерживания $\Delta RI = RI(\text{оксим}) - RI(\text{альдегид})$ не постоянны, а уменьшаются при увеличении концентрации метанола в элюенте, что ограничивает применимость аддитивных схем оценки индексов удерживания в ОФ ВЭЖХ.

Экспериментальные данные настоящей работы получены в Ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета. Авторы благодарят сотрудников Центра за содействие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Encyclopedia of Chromatography* / Ed. J. Cazes. 3rd Edn. N.-Y.: Taylor & Francis, 2010. V. 2. P. 1304.
2. *The NIST (NIST 2023/2020/2017 /EPA/NIH) Mass Spectral Library*. Software/Data Version; NIST Standard Reference Database, Number 69, June 2023. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899: <http://webbook.nist.gov> (дата обращения: июль 2023).
3. *Smith R.M.* Retention Indices in Reversed-Phase HPLC. *Advances in Chromatography* / J.C. Giddings, E. Grushka (Eds.). Boca-Raton: CRC Press, 2021. P. 277. DOI: 10.1201/9781003209027.
4. *Zenkevich I.G., Kochetova M.V., Larionov O.G. et al.* // *J. Liquid Chromatogr. & Related Technol.* 2005. V. 28. P. 2141. DOI: 10.108/JLC-200064000.
5. *Деруиш А., Каракашев Г.В., Уколов А.И., Зенкевич И.Г.* // *Журн. аналит. химии.* 2023. Т. 78. № 2. С. 166. DOI: 10.31857/S0044450223020032.
6. *Зенкевич И.Г., Подольский Н.Е.* // *Аналитика и контроль.* 2017. Т. 21. № 2. С. 125. DOI: 10.15825/analitika.2017.21.2.002.
7. *Kalia J., Reines R.T.* // *Angew. Chem. Int. Edn.* 2008. V. 47. № 39. P. 7523. DOI: 10.002/anie.200802651.
8. *Курбатова С.В., Харитонов О.В.* // *Журн. прикл. химии.* 2008. Т. 81. № 34. С. 420. DOI: 10.1134/S1070427208030117.
9. *Курбатова С.В., Сайфутдинов Б.Р.* // *Журн. физ. химии.* 2009. Т. 83. № 7. С. 1377. DOI: 10.1134/S0036024409070322.
10. *Карасева И.Н., Карасев М.О., Нечаева О.Н., Курбатова С.В.* // *Там же.* 2018. Т. 92. № 7. С. 1164. DOI: 10.7868/S0044453718070208.
11. *Saifutdinov B.R., Buryak A.K.* // *Colloid J.* 2019. V. 81. № 5. P. 555. DOI: 10.1134/S1061933X19050107.
12. *Saifutdinov B.R., Buryak A.K.* // *Ibid.* 2019. V. 81. № 6. P. 754. DOI: 10.1134/S1061933X19060176.
13. *Рыжкин С.А., Курбатова С.В., Земцова М.Н.* // *Журн. физ. химии.* 2022. Т. 96. № 10. С. 1506. DOI: 10.31857/S0044453722100284.
14. *Unger P.D., McMahon F.J.* // *J. Chromatogr.* 1981. V. 210. № 2. P. 360. DOI: 10.1016/s0021-9673(00)97850-6.
15. *Stone L.C., Andersen T.N., Parr J.C., Metcalf D.D.* // *Anal. Chem.* 1982. V. 54. № 12. P. 1965. DOI: 10.1021/ac00249a011.
16. *Cao Z., Liu B., Liu W. et al.* // *Adv. J. Food. Sci. Technol.* 2013. V. 5. № 1. P. 68. DOI: 10.19026/ajfst.5.3314.
17. *Huang J., He J., Rustun A.M.* // *Chromatographia.* 2021. V. 84. P. 483. DOI: 10.1007/s10337-021-04028-9.
18. *Dohnal V., Musilek K., Kuca K.* // *J. Chromatogr. Sci.* 2013. V. 52. № 3. P. 246. DOI: 10.1093/chromsci/bmt019.
19. *Shinde Y., Sproules D., Kathawate L. et al.* // *J. Chem. Sci.* 2014. V. 126. № 1. P. 213.
20. *Encyclopedia of Chromatography* / Ed. J. Cazes. 3rd Edn. N.-Y.: Taylor & Francis, 2010. V. 1. P. 562.
21. *Peterson M.L., Hirsch J.* // *J. Lipid Res.* 1959. V. 1. P. 132.
22. *Зенкевич И.Г., Косман В.М.* // *Журн. аналит. химии.* 1996. Т. 51. № 8. С. 870.
23. *Зенкевич И.Г., Косман В.М.* // *Журн. прикл. химии.* 1997. Т. 70. № 11. С. 1861.
24. *Bell R.P., Higginson W.C.E.* // *Proc. Royal Soc. A.* 1949. V. 197. № 1049. P. 141. DOI: 10.1098/rpsa.1949.0055.
25. *Bell R.P., Jensen M.B.* // *Proc. Royal Soc. A.* 1961. V. 261. № 1304. P. 39.
26. *Stewart R., Van Duke J.D.* // *Can. J. Chem.* 1972. V. 50. P. 1992.
27. *Зенкевич И.Г., Деруиш А., Никитина Д.А.* // *Журн. физ. химии.* 2023. Т. 97. № 5. С. 718. DOI: 10.1134/S0036024423050321.
28. *Katritzky A.R., Fara D.C., Yang H. et al.* // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. № 1. P. 75. DOI: 10.1021/cr020750m.
29. *Zenkevich I.G., Derouiche A., Nikitina D.A.* // *Molecules.* 2023. V. 28. № 2. P. 1. Paper № 734. DOI: 10.3390/molecules28020734.
30. *Зенкевич И.Г., Никитина Д.А.* // *Журн. физ. химии.* 2021. Т. 95. № 2. С. 285. DOI: 10.1134/S003602442102028X.
31. *Jerslev B., Larsen S.* // *Acta Chem. Scand.* 1991. V. 45. P. 285.
32. *Jerslev B., Larsen S.* // *Acta Chem. Scand.* 1992. V. 46. P. 1195.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК: 544.43

ВОЗМОЖНОСТИ КОРОННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ОТ ФЕНОЛА И ТЕТРАЦИКЛИНА

© 2024 г. И.М. Пискарев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт
ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, Москва, Россия

*E-mail: i.m.piskarev@gmail.com

Поступила в редакцию 02.07.2023

После доработки 23.09.2023

Принята к публикации 26.09.2023

Исследовали очистку воды от фенола и тетрациклина путем окисления озоном и гидроксильными радикалами, генерируемыми в коронном электрическом разряде. Для обработки большого объема применялась циркуляция жидкости. Установлено, что тетрациклин разлагается от концентрации 11 мг/л до $(1.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ мг/л при дозе 140 Дж/50мл. Фенол разлагается медленнее, скорость окисления уменьшается при малых остаточных концентрациях. Концентрация фенола уменьшается от 13 мг/л до $(27 \pm 5) \cdot 10^{-3}$ мг/л при дозе $5 \cdot 10^4$ Дж/50мл. Проанализированы причины сильного уменьшения скорости окисления фенола при малых концентрациях в случае окисления гидроксильными радикалами.

Ключевые слова: озон, гидроксильные радикалы, фенол, тетрациклин.

DOI: 10.31857/S0044453724030178, **EDN:** QOVRFJ

ВВЕДЕНИЕ

Питьевая вода имеет высокий риск загрязнения органическими веществами, в числе которых могут быть фенолы и антибиотики. Источники загрязнения и пути попадания их в воду проанализированы в работах [1–5]. На первом месте как источник загрязнения антибиотиками стоит животноводство, на втором месте — медицина и фармацевтическая промышленность. Около 80–90% антибиотиков, употребляемых человеком и животными, не разлагаются в организме, выводятся в окружающую среду и попадают, в частности, в водные объекты. Антибиотики могут накапливаться в растительных и животных организмах дикой природы. Известно, что в природных водных объектах может содержаться от 1 до 100 мкг/л различных антибиотиков. Такая концентрация не может непосредственно оказывать токсического действия на организм человека.

Однако оппортунистические микроорганизмы сапрофиты, обитающие как в окружающей среде, так и в организме человека, в ответ на присутствие антибиотиков запускают механизмы антибиотикорезистентности, и в случае патологического процесса с участием устойчивых к антибиотикам микроорганизмов лечение может оказаться неэффективным [6, 7]. Поэтому глубокая очистка воды от антибиотиков является актуальной задачей.

Очистка загрязненной воды осуществляется контактированием ее с активными частицами, инициирующими химические реакции, в которых возможно окисление органических соединений до углекислого газа и воды и повреждающих оболочки живой клетки, что приводит к гибели клетки. Для обработки воды использовалась холодная плазма, абсорбционные методы, реакция Фентона, комбинированные воздействия, включающие активированный

ил, озонирование, УФ-излучение и введение перекиси водорода [8–13]. Мощным средством воздействия на растворенные антибиотики является соно-плазменная обработка с катализатором [14].

Скорость реакции окисления, как правило, пропорциональна концентрации окисляющегося вещества, поэтому по мере расходования загрязняющей примеси дальнейшая очистка затрудняется. Зависимость концентрации оставшегося в растворе вещества от дозы, создаваемой активными частицами, носит в этом случае экспоненциальный характер. Стремление увеличить концентрацию активных частиц в надежде ускорить реакцию и увеличить степень очистки приводит к тому, что частицы будут гибнуть во взаимодействиях между собой, не производя полезного эффекта [15]. Поэтому достижение глубокой степени очистки путем увеличения концентрации активных частиц будет малоэффективным. Вариантом достижения глубокой степени очистки может быть использование накопителя воды большого объема и циркуляция жидкости через устройство, в котором она будет контактировать с активными частицами.

В реальности такая схема применяется для очистки воды плавательных бассейнов. Активными частицами выбираются хлор или озон с добавлением хлора для обеспечения пролонгированного антимикробного эффекта. Оба метода (хлорирование и озонирование) имеют свои недостатки. Хлор – ядовитый газ, и его концентрация должна быть ограничена (ПДК для плавательных бассейнов 0.5 мг/м^3). Озон является более активным, но селективным окислителем. ПДК озона в воздухе помещений – 0.03 мг/м^3 . Он эффективно обеспечивает обеззараживание воды, но разрушает не все примеси. Для контроля концентрации опасных веществ применяются сложные приборы, значительно затрудняющие эксплуатацию оборудования.

Гидроксильные радикалы, генерируемые в коронном электрическом разряде, являются сильным окислителем. Озон и перекись водорода, также генерируемые в коронном разряде, являются сильными дезинфицирующими агентами [16]. Поэтому представляет интерес изучить возможности коронного электрического разряда для глубокой очистки питьевой воды.

Работа посвящена изучению окисления фенола и тетрациклина в водном растворе при

малых концентрациях реагентов под действием коронного электрического разряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Обработка проб жидкости осуществлялась коронным электрическим разрядом. Основными активными частицами, обеспечивающими окисление примесей воды, были гидроксильные радикалы, озон и перекись водорода, хотя роль перекиси водорода мала [16]. Схема эксперимента представлена на рис. 1. Объемы обрабатываемой жидкости составляли 50 мл (диапазон доз до $5 \times 10^4 \text{ Дж/50 мл}$) и 80 л (диапазон доз до 150 Дж/50 мл). Под мощностью дозы здесь принимается мощность электрического разряда, расходуемая на генерацию активных частиц, нормированная на определенный объем обрабатываемой жидкости (здесь – 50 мл).

При обработке жидкости объемом 50 мл использовались конструктивные элементы, обозначенные на рис. 1 цифрами 1, 2, 3 и 4. Объем реакционного сосуда 2 составлял 0.5 литра, диаметр – 9 см. На дно реакционного сосуда 2 наливалась обрабатываемая жидкость, дно которой заземлялось. Над поверхностью жидкости располагались семь разрядных электродов, на которые через РС-матрицу 4 [16] подавалось высокое напряжение 11 кВ отрицательной полярности. Расстояние между электродами и поверхностью жидкости – 6.5 мм. Ток разряда с каждого электрода – 70 мкА. Полный ток разряда – 0.5 мА. Мощность дозы, создаваемой в жидкости, – $290 \pm 20 \text{ Дж/50 мл}$ в минуту. В этих условиях под действием коронного разряда образовывалась озono-гидроксильная смесь [16], обеспечивающая окисление растворенных в воде веществ. Перемешивание жидкости происходило за счет диффузии и воздействия на поверхность раствора электронного ветра, обусловленного движением заряда в электрическом поле от электродов к жидкости.

Жидкость объемом 80 литров обрабатывалась в реакционном сосуде полным объемом 100 литров, диаметром 40 см. Число разрядных электродов – 49. Параметры разряда на каждом электроде – такие же, как при обработке 50 мл. Полный ток разряда – 3.5 мА. Дно сосуда также заземлялось. Для перемешивания раствора и контактирования жидкости с активными частицами осуществлялась циркуляция обрабатываемой жидкости. Со дна сосуда насосом М

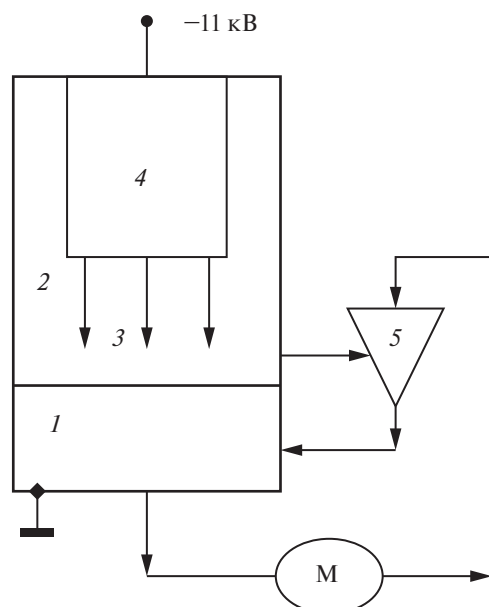


Рис. 1. Схема эксперимента. Цифрами обозначены: 1 – обрабатываемая жидкость, 2 – реакционный сосуд, 3 – разрядные электроды, 4 – RC-матрица, 5 – эжектор, М – водяной насос.

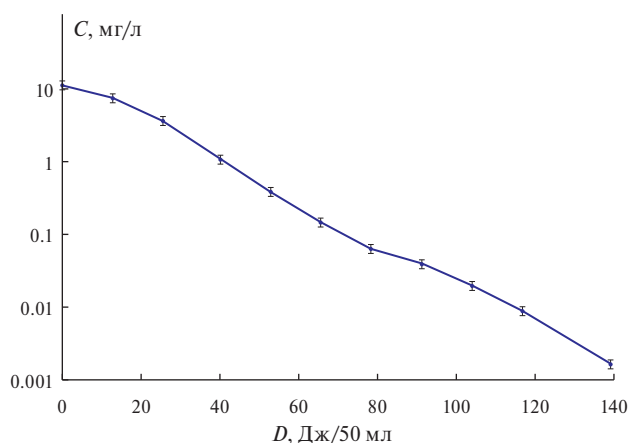


Рис. 2. Зависимость концентрации тетрациклина (C) в водном растворе от дозы обработки коронным электрическим разрядом (D).

жидкость подавалась на эжектор 5. Производительность насоса – 480 литров в час. Давление на входе эжектора – 3 атм. Эжектор высасывал из разрядной полости сосуда озono-гидроксильную смесь, которая образовывалась под действием коронного электрического разряда в воздухе и парах воды. Из эжектора вода подавалась обратно в сосуд 2. Время жизни гидроксильных радикалов в озono-гидроксильной смеси ~ 1 с, на поддержание жизни гидроксильных радикалов расходовался озон [16]. В эжекторе гидроксильные радикалы и озон контактировали с примесями воды, обеспечивая их окисление. Мощность дозы, создаваемой в жидкости, составляла 1.3 ± 0.1 Дж/50 мл в минуту.

Для экспериментов использовались химически чистые реактивы: фенол («Лаверна», г. Москва) и тетрациклина гидрохлорид (ООО «Озон», г. Жигулевск). Химические реактивы растворялись в дважды дистиллированной воде, pH 6.5. Начальная концентрация фенола составляла 13 мг/л, тетрациклина – 11 мг/л.

Концентрацию реактивов в диапазоне от максимальной до 1 мг/л определяли по спектрам поглощения, измеряемым спектрофотометром СФ-102 («Аквион», г. Москва). Фенол: линия поглощения – 270 нм, коэффициент экстинкции $\epsilon = (1.45 \pm 0.05) \times 10^3$ л(моль см) $^{-1}$, тетрациклин $\lambda = 390$ нм, $\epsilon = (12 \pm 1) \times 10^3$ л(моль см) $^{-1}$.

Коэффициенты экстинкции и калибровка выходов определялись по эталонным растворам.

При концентрациях меньше 1 мг/л содержание реактивов определялось по спектрам флуоресценции флуориметром «Флуорат-02 Панорама» (Санкт-Петербург). Фенол: линия возбуждения – 270 нм, линия регистрации – 295 нм; тетрациклин: линия возбуждения – 390 нм, линия регистрации – 520 нм. Положение линий возбуждения и регистрации определялось экспериментально [17]. Калибровка флуориметра осуществлялась по эталонным растворам фенола и тетрациклина гидрохлорида согласно техническому описанию флуориметра. Калиброванные растворы получали методом последовательного разведения. Чувствительность прибора «Флуорат-02 Панорама» согласно техническому описанию составляет 10^{-3} мг/л.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость концентрации тетрациклина в водном растворе от дозы обработки озono-гидроксильной смесью представлена на рис. 2. Обработка раствора осуществлялась в реакторе объемом жидкости 80 л при циркуляции жидкости со скоростью 480 л/ч. Из рисунка видно, что концентрация тетрациклина экспоненциально уменьшается и при дозе ~ 140 Дж/50 мл достигает

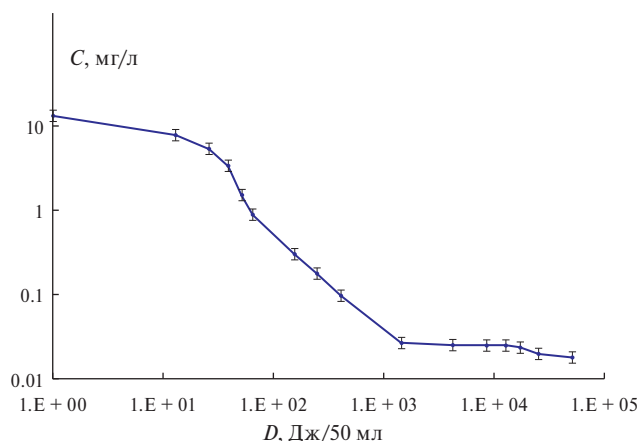


Рис. 3. Зависимость концентрации фенола в водном растворе от дозы обработки коронным электрическим разрядом.

значения $(1.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ мг/л. Доза 140 Дж/50 мл достигается за время циркуляции в течение 60 мин, что соответствует шестикратному обмену жидкости в сосуде 2. Экспоненциальная зависимость означает, что деградация тетрациклина может быть описана реакцией второго порядка. Концентрация тетрациклина $(1-2) \cdot 10^{-3}$ мг/л наблюдается в природных источниках, и об их очистке речи не идет [5]. Поэтому степень очистки воды, достижимая при обработке коронным электрическим разрядом, может быть приемлемой. Повышенная концентрация антибиотиков может наблюдаться в водопроводной воде городов. Такая вода нуждается в усиленной очистке. Полученный в работе результат означает, что водопроводная вода может быть подвергнута глубокой очистке от тетрациклина путем обработки озono-гидроксильной смесью, генерируемой коронным электрическим разрядом. Скорость реакции с уменьшением концентрации тетрациклина уменьшается, но расход энергии на очистку воды остается в разумных пределах. Предпочтительным способом обработки является циркуляционная обработка в течение времени, зависящего от степени загрязнения воды, с использованием накопительной емкости.

Зависимость концентрации фенола от дозы обработки озono-гидроксильной смесью представлена на рис. 3. Из рис. 3 видно, что зависимость не является экспоненциальной. После обработки дозой 1400 ± 50 Дж/50 мл концентрация уменьшается, достигает значения 0.027 ± 0.005 мг/л и дальше с ростом дозы меняется слабо. Обработка дозами до 150 Дж/50 мл осуществлялась в объеме 80 л, при больших

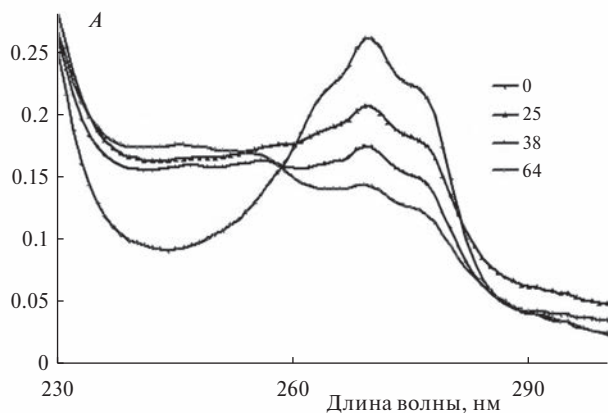


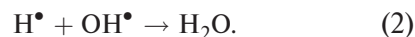
Рис. 4. Спектры поглощения раствора фенола (0 – исходный) после обработки дозами 25, 38 и 64 Дж/50 мл.

дозах обрабатывался объем 50 мл. При дозе $5 \cdot 10^4$ Дж/50 мл концентрация фенола уменьшается только до 0.018 ± 0.005 мг/л. Причиной более медленного убывания концентрации фенола по сравнению с тетрациклином может быть протекание обратных реакций, которые особенно сильно сказываются при малых концентрациях фенола. Механизм окисления фенола под действием озона и гидроксильных радикалов различается. Озон не радикал, радикальные продукты не образуются [18], поэтому при окислении только озоном такого эффекта не наблюдается.

Рассмотрим спектры поглощения раствора фенола после обработки коронным электрическим разрядом, в котором образуется озono-гидроксильная смесь (рис. 4). Основными активными частицами в разряде являются окислители: гидроксильные радикалы и озон [19]. В случае окисления органических соединений RН гидроксильными радикалами первой стадией является отрыв атома водорода:



Такой процесс возможен, если энергия, выделяющаяся при образовании молекулы воды, будет достаточной, чтобы оторвать атом водорода у молекулы RН. В реакции отрыва атома водорода выделяется энергия 115 ккал/моль [20]:

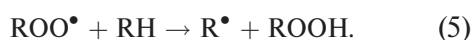


Этой энергии достаточно, чтобы оторвать атом водорода из любого положения в ароматическом кольце [21]. При взаимодействии

с гидроксильными радикалами ароматическое кольцо будет разрушаться и концентрация фенола будет убывать с образованием низкомолекулярных продуктов. Кроме реакции (1) с отрывом атома водорода из любого положения в кольце может происходить отрыв водорода от группы OH с образованием радикала PhO•:



Продолжением реакции (1) в присутствии кислорода будет образование гидропероксида:



Гидропероксид может восстанавливать фенол, т.е. будет происходить обратная реакция:



Альтернативной реакцией окисления фенола при взаимодействии с озоном может быть образование гидрохинона. Максимум спектра поглощения гидрохинона находится при длине волны 288 нм. Из рис. 4 видно, что оптическая плотность линии поглощения фенола 270 нм в реакции с озоно-гидроксильной смесью уменьшается, линия поглощения гидрохинона не появляется. Это значит, что основную роль в реакции с озоно-гидроксильной смесью играют гидроксильные радикалы, которые отрывают атом водорода из любого положения. Таким образом образом, глубокая очистка воды от фенола с использованием гидроксильных радикалов оказывается малоэффективной. Для очистки от фенола можно рекомендовать сорбционные методы [10].

Таким образом, концентрация тетрациклина, растворенного в воде, экспоненциально уменьшается при обработке озоно-гидроксильной смесью до уровня 10^{-3} мг/л, не представляющего опасности для человека. Концентрация фенола при малых концентрациях медленно уменьшается в реакции с озоно-гидроксильной смесью, что обусловлено протеканием обратных реакций, инициированных гидроксильными радикалами. ПДК для фенола в питьевой воде — 10^{-3} мг/л. Такой степен очистки под действием гидроксильных радикалов не достигается. Для обработки больших объемов воды можно рекомендовать использование накопительной

емкости и циркуляцию жидкости через область генерации активных частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеева С.С., Гудилова О.С. // XXI век. Техносферная безопасность. 2021. Т. 6. № 3. С. 251.
2. Mishra S., Singh A.K., Cheng L., Hussain A., Maiti A. // Environmental Research. 2023. V. 26. № 1. 115678.
3. Терехова В.А., Руднева И.И., Порохов А.А. и др. // Вода: химия и экология. 2019. № 3–6. С. 92.
4. Faleye A.C., Adegoke A.A., Ramluckan K. et al. // J. of Water and Health. 2017. V. 15.6. P. 982.
5. Парамонов С.Г., Зеликова Д.Д., Склярова Л.В., Алтухова И.М. // Формулы Фармацеи. 2022. Т. 4. № 1. С. 76.
6. Антропова Н.С., Ушакова О.В., Водянова М.А., Савостикова О.Н. // Российский журнал восстановительной медицины. 2020. № 4. С. 36.
7. Jendrzewska N., Karwowska E. // Water Sci. Technol. 2018. V. 77. № 9–10. P. 2320.
8. Chen C.X., Aris A., Yong E.L., Noor Z.Z. // Environmental Science and Pollution Research. 2022. V. 29. P. 4787.
9. Nguyen P.T., Nguyen H.T., Tran U.N.P., Bui H.M. // J. of Chemistry. 2021. V. 2021. Article ID 9981738. P. 13.
10. Umrantezcanun S., Eren O., Ayse G. // Intern. J. of Advances in Science Engineering and Technology. 2018. V. 6. Issue 4. Sp. 1. P. 2321.
11. Phoon L., Ong C.C., Mohamed M.S. et al. // J. of Hazardous Materials. 2020. V. 400. № 5. 122961.
12. Adil S., Maryam B., Kim E.-J., Dulova N. // Environmental Research. 2020. V. 189. 109889.
13. Das S., Sengupta S. // Water Conservation Science and Engineering. 2023. V. 8. A. 10.
14. Abramov V., Abramova A., Bayazitov V. et al. // Processes. 2022. V. 10. 2063. <https://doi.org/10.3390/pr10102063>.
15. Пискарев И.М. // Журн. технической физики. 1999. Т. 69. № 1. С. 58.
16. Piskarev I.M. // IEEE Transaction on Plasma Science. V. 49. № 4. P. 1363.
17. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986.
18. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.
19. Пискарев И.М. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 3. С. 223.
20. Ivanova I.P., Piskarev I.M., Trofimova S.V. // American J. of Phys. Chemistry. 2013. V. 2. № 2. P. 44.
21. Luo Y.-R. Handbook of Dissociation Energies in Organic Compounds. CRC Press LLC. Boca Raton. London, New York, Washington. 2003. 94 p.

УДК: 541.14:547.567

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОРЕАКЦИИ 2-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-2-СУЛЬФАНИЛПРОПАН-1-ТИОНА С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР

© 2024 г. Н.А. Кузнецова^а, Ю.В. Богданова^{а, *}, И.В. Поляков^а, В.И. Порхун^а

^а Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

*E-mail: arisjulia@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.07.2023

После доработки 14.09.2023

Принята к публикации 18.09.2023

Приведены результаты исследования механизмов фотореакций 2-метил-1-фенил-2-сульфанилпропан-1-тион $C_6H_5CSC(SH)(CH_3)_2$ (1). Основным методом исследования послужил эффект химической поляризации ядер (ХПЯ), который проявляет себя в спектрах ЯМР. Если импульсный и лазерный фотолиз позволяет изучать кинетику гибели и накопления промежуточных продуктов, вышедших из клетки растворителя, то применение ХПЯ позволяет детально исследовать клеточные процессы. Установлены мультиплетность радикальной пары и элементарные акты реакции.

Ключевые слова: спектроскопия ЯМР, химическая поляризация ядер, радикальные реакции, фотореакции тионов.

DOI: 10.31857/S0044453724030183, EDN: QOUAMY

ВВЕДЕНИЕ

Тионы присутствуют в терпенах, стероидных гормонах, антибиотиках, участвуют в метаболизме веществ в организмах, применяются в фармакологии [1]. Радикальные реакции тионов подробно освещены в работах [2, 3]. В работах [4–13] изучались фотохимия тиосоединений, флуоресценция в серосодержащих соединениях, фотозамещение в тиокарбонильных соединениях и фотохимия возбужденных электронных состояний тиосоединений. В обстоятельном обзоре [14] приведены фотофизические свойства тиокарбонильных соединений и примеры реакций фотозамещения, циклоприсоединений, циклизации, фотоприсоединений. Детального изучения механизмов фотореакций тиокарбонильных соединений с помощью поляризации ядер до настоящего времени не проводилось [15, 16].

В данной работе для исследования фотохимических реакций 2-метил-1-фенил-2-сульфанилпропан-1-тиона ($C_6H_5CSC(SH)(CH_3)_2$)

применялись эффекты ХПЯ, которые позволяют надежно и однозначно определить элементарные стадии радикальных реакций [17–30].

Изучение сигналов ХПЯ при фотолизе тионов — это надежный экспериментальный способ достоверно определить механизм фотореакции 2-метил-1-фенил-2-сульфанилпропан-1-тиона ($C_6H_5CSC(SH)(CH_3)_2$), а также промежуточные и конечные продукты.

Ранее, используя эффект ХПЯ, авторам удалось детально установить элементарные акты фотореакции в меркаптанах, причем механизм реакции отличался от общепринятого [31].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР конечных продуктов снимали на спектрометре ЯМР Bruker XL90. Опыты по фотолизу проводили в модифицированном датчике ЯМР спектрометра Tesla-587A (100 МГц) на ядрах 1H и ^{13}C , облучая раствор с одновременной регистрацией спектра. Свет от лампы

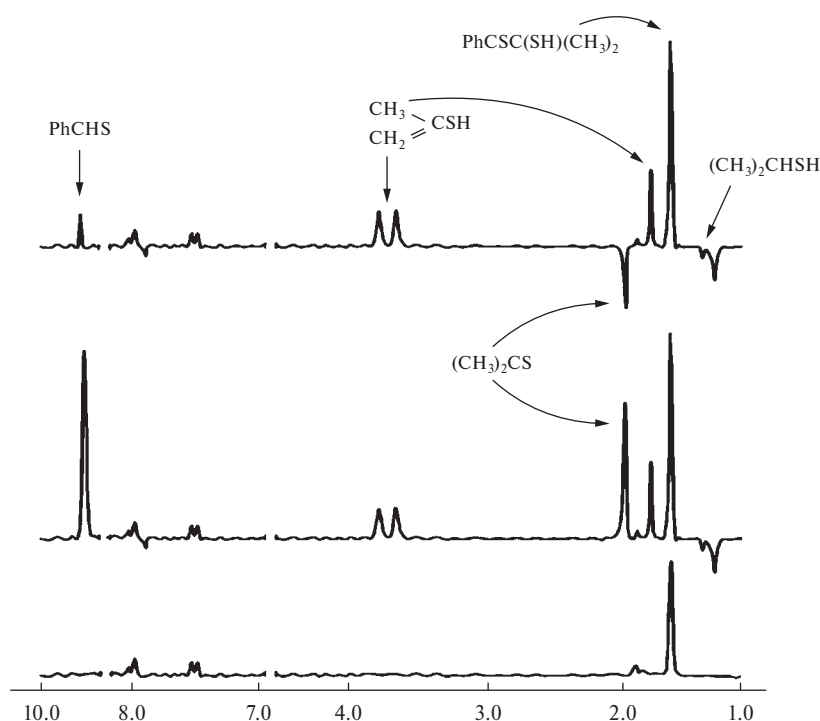


Рис. 1. Спектры ПМР тиона (1): 10^{-2} М $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSC}(\text{SH})(\text{CH}_3)_2$ в CD_3CN : при импульсном (верхний) и стационарном (средний) режимах фотоинициирования. Внизу приведен спектр исходного кетона до начала фотолиза.

ДРШ 1000 или ДКсШ-1000 через оптическую систему с набором БС- и ИК-фильтров подавали непосредственно к ампуле с реакционной смесью. Для подавления тушения триплетных состояний кислородом воздуха ампулы с реакционной смесью перед помещением в датчик спектрометра барботировали продувкой аргона и запаивали.

Спектры ХПЯ (химической поляризации ядер) регистрировались и при импульсном фотовозбуждении реакции 2-метил-1-фенил-2-сульфанилпропан-1-тиона с использованием различных режимов работы спектрометра. Для этого авторами была сконструирована оригинальная установка для синхронизации поджига лампы и подачи ВЧ импульса спектрометра [32]. При этом длительность светового импульса (порядка 10^{-3} с) значительно короче времени тепловой ядерной релаксации в продукте $T_1 > 1$ с. Этот прием позволяет исключить влияние релаксации на интенсивность сигналов ХПЯ при стационарном методе регистрации эффекта. При фотолизе тионов использовали фильтр БС-8 с полосой пропускания 440–480 нм, то есть в полосе $n-\pi^*$ -возбуждения тиокетона. Температура при получении спектров с эффектами ХПЯ — 26–28 °С.

Реактивы фирмы «Мерк» сертифицированы и проверены мультаядерным ЯМР. Реакции проводили в «х.ч.» дейтерированных растворителях и гексафторбензоле. Растворители отвечали эталонным требованиям и не подвергались дополнительной очистке. Продукты фотореакции 2-метил-1-фенил-2-сульфанилпропан-1-тиона идентифицировали по спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C . Концентрации тиокетона — $5 \times 10^{-2} - 10^{-3}$ М.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При фотолизе тиокетона (I) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSC}(\text{SH})(\text{CH}_3)_2$ обнаружена ХПЯ на молекулах исходного тиона и продуктах его фотопревращения (рис. 1, 2).

Отнесение линий и знаки ХПЯ протонов приведены в табл. 1, для ХПЯ ^{13}C — в табл. 2.

Полученные результаты по ХПЯ согласуются со схемой фотораспада тиона (1). Схема механизма фотолиза приведена на рис. 3.

Разрыв α -связи возбужденной молекулы тиона (тип Норриш-1) приводит к образованию радикальной пары (РП) в триплетном состоянии, которая частично рекомбинирует и частично диссоциирует с образованием бензальдегида

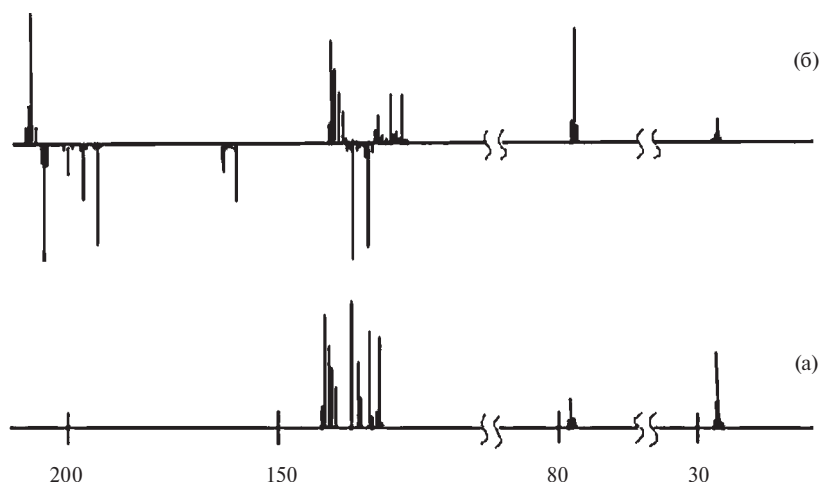


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C . ХПЯ тиона (1); 10^{-1} М в C_6F_6 ; а – темновой спектр; б – стационарный фотолиз.

Таблица 1. Отнесение линий в спектрах ЯМР ^1H тиона (1) при фотолизе

Продукт	Протон	δ м.д.	Знак ХПЯ
PhCSCSHMe_2	Me	1.48	A
PhCHS	CHS	9.99	A
$\text{CH}_2 = \text{CHS} - \text{Me}$	CH_2	3.99–3.78	A
	Me	1.7	A
Me_2CS	Me	2.1	A
Me_2CS	Me	2.1	E
MeCHSH	Me	1.2; 1.1	AE + E
PhCSCCH(SH)Ph	CH	5.6	E
$\text{Me}_2\text{C(SH)C(SH)Me}_2$	Me	1.43	E

и енола тиацетона. Последний неустойчив и изомеризуется в тиацетон. Поскольку $g_{\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{S}} < g_{\text{Me}\dot{\text{C}}\text{SH}}$ и константа СТВ a_{Me} в радикале $\text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{SH}$ положительна, то, по правилу Каптейна, положительной будет и поляризация метильных протонов регенерированной молекулы исходного тиона (1), группы CHS бензальдегида и групп Me, CH_2 енола. Это полностью согласуется с экспериментом (табл. 1).

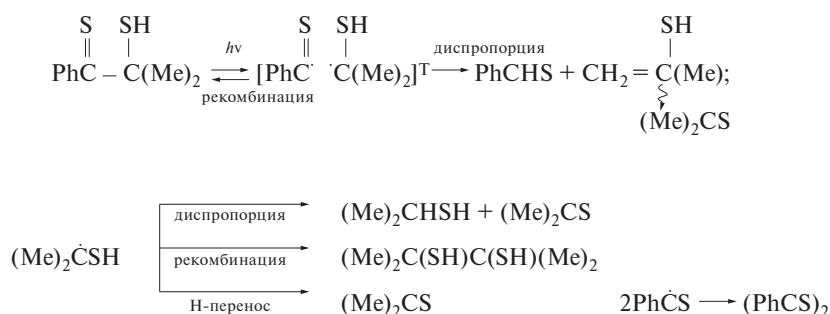
При импульсном фотолизе растворов, когда длительность светового импульса и задержка РЧ-импульса по отношению к световому импульсу намного меньше времени ядерной релаксации в диамагнитных молекулах $\tau \ll T_{1n}$, величина ХПЯ на клеточных продуктах пропорциональна относительным вкладам конкурирующих клеточных реакций. Из экспериментов по импульсному фотолизу (рис. 1в) следует,

что преобладающим направлением клеточных превращений является рекомбинация радикалов, поскольку ХПЯ на метильных протонах регенерируемых молекул тиона (продукт рекомбинации) больше, чем ХПЯ на альдегидных протонах бензальдегида, а также на протонах енола (продукт диспропорционирования).

Радикалы, избежавшие клеточных реакций, имеют ядерную поляризацию противоположного знака и приносят ее в продукты внеклеточных превращений. Рекомбинация радикалов $\text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{SH}$ дает пинакон (см. табл. 1), а $\text{Ph}\dot{\text{C}}\text{S}$ ведет к бензилу (см. табл. 2). Метильные протоны пинакона очень слабо поляризованы отрицательно, так как они теряют часть своей поляризации во время диффузии за счет ядерной спин-решеточной релаксации, которая

Таблица 2. Отнесение линий в спектрах ЯМР ^{13}C тиона (1) при фотолизе

Продукт	Ядро ^{13}C	δ м.д.	Знак ХПЯ
$\text{PhCS}(\text{SH})\text{Me}_2$	CS	205.1	Е
	$\dot{\text{C}}(\text{Ph})$	135.5	Е
	$\text{C}(\text{SH})$	77.1	А
	Me	28.3	Е
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{SH})\text{Me}$	CH_2	165	Е
Me_2CS	CS	205.8	А
PhCHS	CHS	191.7	Е
	$\text{C}^1(\text{Ph})$	138.2	Е
	$\text{C}^{6,2}(\text{Ph})$	136	Е
	$\text{C}^4(\text{Ph})$	137.5	Е
$\text{PhCSCH}(\text{SH})\text{Ph}$	CS	199.9	Е
PhCSCSPh	CS	195	А

**Рис. 3.** Схема механизма фотолиза.

в радикалах происходит с коротким характеристическим временем ($T_1 = 10^{-4} - 10^{-5}$ с).

Тиацетон образуется путем изомеризации енола (клеточный продукт), диспропорционирования $\text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{SH}$ в объеме и переноса атома водорода молекулам исходного тиона. При изомеризации енола в тиацетон привносится положительная поляризация, а при превращении радикалов в объеме — отрицательная. Поэтому при соотношении клеточного и внеклеточного вкладов суммарная ХПЯ может быть и положительной, и отрицательной.

Действительно, в экспериментах стационарного фотолиза наблюдается положительная поляризация ядер на тиацетоне, а при импульсном фотолизе — отрицательная. Это можно объяснить следующим образом. Из-за спинрешеточной релаксации в радикале вклад отрицательной поляризации мал, и при стационарном режиме фотолиза он подавлен

положительной поляризацией, привносимой при изомеризации клеточного енола. При импульсном фотолизе за время длительности светового импульса (10^{-3} с) изомеризация енола пройти не успевает, поэтому наблюдается отрицательная поляризация, привносимая в тиацетон при превращении радикалов в объеме.

При импульсном фотолизе на альдегидном протоне бензальдегида и протонах енола (в пересчете на одно ядро) наблюдается одинаковая величина ХПЯ. Это означает, что диспропорционирование радикалов в первичной паре происходит только с образованием енола, а не путем переноса H-атома от радикала $\text{Me}_2\dot{\text{C}}\text{SH}$. Напротив, при диспропорционировании последних радикалов в объеме образование тиацетона происходит не через енол, а в результате прямой реакции. В пользу этого свидетельствуют отсутствие мультиплетного эффекта на еноле при его наличии в спирте (рис. 1б) и отрицательная поляризация тиацетона при наблюдаемой

положительной поляризации енола (импульсный фотолиз, рис. 1в).

Для оценки времени жизни енола в импульсных экспериментах измерена интенсивность сигналов метильных протонов енола как функция временного интервала — между световым и РЧ-импульсами. Интенсивность сигнала ХПЯ уменьшается экспоненциально с характеристическим временем $T = 8$ с, которое определяется как временем жизни енола (T_e), так и временем ядерной спин-решеточной релаксации (T_{1n}). Следовательно, время изомеризации енола при настоящих условиях — порядка 8 с.

Таким образом, с помощью эффекта ХПЯ на ядрах ^1H и ^{13}C изучен механизм разложения α -тиокетона; установлено, что первым актом является разрыв связи С—С-типа Норриш-1 триплетно возбужденной молекулы тиона с последующим образованием триплетной РП. Используя правила Каптейна, определили элементарные акты радикальных фотопревращений тиона. Для развития настоящей работы в дальнейшем представляет интерес определить количественно вероятности конкурирующих процессов в РП.

Радикальный механизм фоторазложения 2-метил-1-фенил-2-сульфанилпропан-1-тиона включает очень важную стадию — регенерацию исходного тиона в первичной радикальной паре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бучаченко А.Л. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях / А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.
- Химия органических соединений серы. Общие вопросы / Под ред. Л.И. Беленького. М.: Химия, 1988. С. 329.
- Кондроп И.И. Новые радикальные реакции серосодержащих соединений. Дис. док. хим. наук. М.: ИНЭОС, АН СССР. 1985. 303 с.
- Degl'Innocenti A., Capperucci A., Mordini A. et al. // Tetrahedron Lett. 1993. № 34. P. 873.
- Ishii A., Hoshimo M., Nakayama K. // Pure Appl. Chem. 1996. № 68. P. 869.
- Block E., Bayer T., Naganathan S., Zhao S. // J. Am. Chem. Soc. 1996. № 118. P. 2799.
- Фролов Ю.Л., Синеговская Л.М., Кейко В.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Химия. 1986. № 9. С. 1992.
- Фролов Ю.Л., Синеговская Л.М., Гусарова Н.К. и др. // Там же. 1985. № 8. С. 1780.
- Zong-Y.L., Hu J.-W., Huang C.-H. et al. // J. of the American Chemical Society. 2019. V. 141 (25). P. 9885.
- Lévesque S., Gendron D., Bérubé N. et al. // The Journal of Physical Chemistry C. 2014. V. 118 (8). P. 3953.
- Nithyanandhan J., Murthy V.S.N. Maddipatla, Prabhakar R. et al. // The Journal of Physical Chemistry B. 2010. V. 114 (45). P. 14320. <https://doi.org/10.1021/jp911698s>
- Szymanski M. // The Journal of Physical Chemistry A. 1998. V. 102 (4). P. 677. <https://doi.org/10.1021/jp9723978>
- Newman A.K., Henry A.M. et al. // Photochemical & Photobiological Sciences. 2022. V. 21 (3). P. 303–318.
- Coyle J.D. // Tetrahedron. The Photochemistry of Thiocarbonyl Compounds. 1985.
- Порхун В.И., Кузнецова Н.А., Подопригора А.Г., Гоник И.Л. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 11. С. 1679.
- Порхун В.И., Кузнецова Н.А., Савельев Е.Н. // Там же. 2023. Т. 97. № 3. С. 434.
- Порхун В.И., Аристова Ю.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 3. С. 565.
- Leshina T.V., Polyakov N.E. // J. of Phys. Chem. 1990. V. 94. № 11. P. 4379.
- Порхун В.И., Аристова Ю.В., Шаркевич И.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 1001.
- Grampp G., Landgraf S., Fasmussen K. // Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1999. № 9. P. 1897.
- Johson J., Inbaraj R.J. // Photochem. and Photobiol. A. 1999. V. 124. № 1. P. 95.
- Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 10. С. 1663.
- Ivanov K.L., Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V., Kaptein R. // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2014. V. 81. P. 1.
- Porkhun V.I., Rakhimov A.I. // Russ. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. № 11. P. 1915.
- Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V., Vieth H.M., Ivanov K.L. // The J. of Phys. Chemistry. 2015.
- Wang Y., Yan B., Wang T. // Chin. Chem. Lett. 2003. № 14. P. 270.
- Мищенко О.Г. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78. № 11. С. 1867.
- Atkinson K.D., Cowley M.J., Elliott P.I.P. // J. of the American Chemical Society. 2009. № 131. P. 1336.
- Порхун В.И., Рахимов А.И. // Хим. физика. 2012. № 11. С. 14.

30. *Gust D., Moore T. A., Moore A. L. et al.* // J. Phys. Chem. 1991. № 95 (11). P. 4442.
31. *Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л.* // Изв. АН. Сер. Химия. 2018. № 8. С. 1364.
32. *Порхун В.И.* // Изв. вузов. Приборостроение. 2010. Т. 53. № 10. С. 65.
13. *Abraham K., Newman A., Ava M., Henry J., Jose P., Madriaga A. et al.* // Photochemical and Photobiological Sciences. 2022. 21 (3). 303–318.
14. *Coyle J.D.* // Tetrahedron. The Photochemistry of Thiocarbonyl Compounds. 1985.
15. *Porkhun V.I., Kuznetsova N.A., Podoprigora A.G., Gonik I.L.* // J. Phys. Chem. 2022. V. 96. № 11. P. 1679.
16. *Porkhun V.I., Kuznetsova N.A., Saveliev E.N.* // J. Phys. Chem. 2023. V. 97. № 3. P. 434.

REFERENCES

1. *Buchachenko A.L., Sagdeev R.Z., Salihov K.M.* Magnetic and spin effects in chemical reactions. Novosibirsk: The Science, 1978. 296 p.
2. *Chemistry of organic sulfur compounds. General issues* / Ed. by L.I. Belenkij. M.: Chemistry, 1988. P. 329.
3. *Kondror I.I.* New radical reactions of sulfur-containing compounds. Dis. doc. chem. Sciences. Moscow: INEOS, Academy of Sciences of the USSR. 1985. P. 303.
4. *Degl'Innocenti A., Capperucci A., Mordini A., Reginata G., Ricci F.* // Tetrahedron Lett. 1993. № 34. P. 873.
5. *Ishii A., Hoshimo M., Nakayama K.* // Pure Appl. Chem. 1996. № 68. P. 869.
6. *Block E., Bayer T., Naganathan S., Zhao S.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. № 118. P. 2799.
7. *Frolov Yu.L., Sinegovskaya L.M., Keyko V.V. et al.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Chemistry. 1986. № 9. P. 1992–1998.
8. *Frolov Yu.L., Sinegovskaya L.M., Gusarova N.K. et al.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Chemistry. 1985. № 8. P. 1780–1784.
9. *Zong-Ying Liu, Jiun-Wei Hu, Chun-Hao Huang et al.* // Journal of the American Chemical Society. 2019. 141 (25). 9885–9894.
10. *Simon S., Lévesque, David D., Gendron, Nicolas N., Bérubé et al.* // The Journal of Physical Chemistry C. 2014. 118 (8). 3953–3959.
11. *Nithyanandhan Jayaraj, Murthy V.S.N., Maddipatla, Rajeev Prabhakar et al.* // The Journal of Physical Chemistry B. 2010. 114 (45). 14320–14328.
12. *Marian M., Szymanski* // The Journal of Physical Chemistry A. 1998. 102 (4). 677–683.
17. *Porkhun V.I., Aristova Yu.V.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Chemistry. 2019. № 3. P. 565.
18. *Leshina T.V., Polyakov N.E.* // Journal of physical chemistry. 1990. V. 94. № 11. P. 4379.
19. *Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Sharkevich I.V.* // J. Phys. Chem. 2017. V. 91. № 6. P. 1001.
20. *Grampp G., Landgraf S., Fasmussen K.* // Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1999. № 9. P. 1897.
21. *Johson J., Inbaraj R.J.* // Photochem. and Photobiol. A. 1999. V. 124. № 1. P. 95.
22. *Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Gonik I.L.* // J. Phys. Chem. 2018. V. 92. № 10. P. 1663.
23. *Ivanov K.L., Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V., Kaptein R.* // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2014. V. 81. P. 1.
24. *Porkhun V.I., Rakhimov A.I.* // Russ. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. № 11. P. 1915.
25. *Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V., Vieth H.M., Ivanov K.L.* // The Journal of Physical Chemistry. 2015.
26. *Wang Y., Yan B., Wang T.* // Chin. Chem. Lett. 2003. № 14. P. 270.
27. *Mischenko O.G.* // Journal of general chemistry. 2008. V. 78. № 11. P. 1867.
28. *Atkinson K.D., Cowley M.J., Elliott P.I.P.* // Journal of the American Chemical Society. 2009. № 131. P. 1336.
29. *Porkhun V.I., Rakhimov A.I.* // Chem. Phys. Lett. 2012. № 11. P. 14.
30. *Gust D., Moore T.A., Moore A.L. et al.* // J. Phys. Chem. 1991. № 95 (11). P. 4442.
31. *Porkhun V.I., Aristova Yu.V., Gonik I.L.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Chemistry. 2018. № 8. P. 1364.
32. *Porkhun V.I.* // Izv. vuzov. Instrumentation. 2010. V. 53. № 10. P. 65–68.

УДК:544.452

ИНГИБИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА МЕТАНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ В ПРИСУТСТВИИ УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ

© 2024 г. В.В. Азатян^{a,*}, В.М. Прокопенко^{b,**}, С.К. Абрамов^b

^a Институт системных исследований РАН, Москва, Россия

^b Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: vylenezatyan@yandex.ru

**E-mail: vprok48@mail.ru

Поступила в редакцию 12.07.2023

После доработки 05.08.2023

Принята к публикации 12.08.2023

С использованием угольной пыли разных марок показано, что угольная пыль промотирует горение метано-воздушных смесей: снижает нижний концентрационный предел распространения пламени, придает горению прогрессирующий характер. Предложен и испытан ингибитор, позволяющий предотвратить воспламенение метана при инициировании искрой, подавить распространение пламени и предотвратить его переход во взрыв. Результаты вместе с тем показывают, что горение метана, стимулированное угольной пылью, так же как и в отсутствие пыли, является разветвленно-цепным процессом, который можно полностью подавлять путем ингибирования.

Ключевые слова: воспламенение, горение, взрыв, детонация, газы, метан, цепные реакции, скорость реакции, угольная пыль, ингибиторы, шахты, взрывобезопасность.

DOI: 10.31857/S0044453724030195, **EDN:** QOQVZX

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность разработки эффективных методов предотвращения возгорания и взрыва метано-воздушных смесей определяется, прежде всего, тем, что работа относится непосредственно к проблеме безопасности работ в угольной промышленности. Для предотвращения возгораний и взрывов метана в шахтах применяются различные инженерные средства: вентиляция, пламяпреградители, искрогасители и т.п. Длительное время было общепринятым, что горение при атмосферном давлении в условиях саморазогрева определяется только выделившимся при горении теплом. Роль реакционных цепей игнорировали и отрицали (например, [1–3]). В настоящее время, однако, известно, что энергии активации реакций молекулярных соединений непосредственно между собой очень

велики: например, реакции H_2 и CH_4 с O_2 превышают 220 кДж/моль. Поэтому скорости таких межмолекулярных реакций чрезвычайно малы, реакции практически даже не сопровождаются саморазогревом. Уже отсюда было очевидно, что горение метана, так же как и других горючих газов, осуществляется только по цепному механизму, при участии свободных атомов и радикалов при любых давлениях и температурных режимах. Вывод был подтвержден экспериментами (например, [4–6]).

Цепной характер горения открывает возможность управлять процессом путем влияния на конкуренцию основных стадий, в том числе ускорить обрыв реакционных цепей с помощью малых присадок — ингибиторов. Явление торможения горения с помощью присадок было известно задолго до открытия цепных процессов

[7]. Однако влияние добавок считалось только результатом сильного разбавления и увеличения теплоемкости.

От упомянутых выше технических способов химические средства — ингибирование отличаются большей эффективностью благодаря тому, что скорость процесса горения зависит от разности скоростей конкурирующих между собой реакций разветвления и обрыва цепей экспоненциально [4,5]. Поэтому, уменьшая разность этих скоростей путем увеличения скорости обрыва, ингибитор очень сильно экспоненциально замедляет процесс горения.

Известно также, что присутствующая в условиях горной выработки угольная пыль promotes горение метана [8–10]. Эксперименты и испытания, проведенные в малых (3.5 л) и больших (4, 29 м³) объемах, показали, что взрыв метано-воздушных смесей происходит также в отсутствие угольной пыли.

Цель настоящей работы — предложить ингибитор, предотвращающий возгорание и взрыв метано-воздушных смесей, выяснить закономерности подавления воспламенения, горения и взрыва, а также изучить роль угольной пыли в горении и взрыве метана. Предотвращение воспламенения и эффективное подавление распространения пламени под воздействием малых химически активных присадок — ингибиторов определяется тем, что малые присадки этих соединений интенсивно реагируют с ведущими реакцией активными частицами — свободными атомами и радикалами, образуя продукты, не способные участвовать в цепном горении. Тем самым реакционные цепи обрываются, горение блокируется. В качестве ингибитора использован трифторметан. Это соединение экологически безвредно и нормативными документами рекомендуется в качестве средства пожаротушения [11]. В настоящей работе использовалась также выявленная нами ранее [12] закономерность: неаддитивное усиление совместного действия ингибитора и инертного газа — азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовался стенд с вертикальной реакционной трубой длиной 2 м и диаметром 10.1 см, схематически представленный на рис. 1. Горючие смеси приготавливались в баллонесмесителе по парциальным давлениям за 24 ч

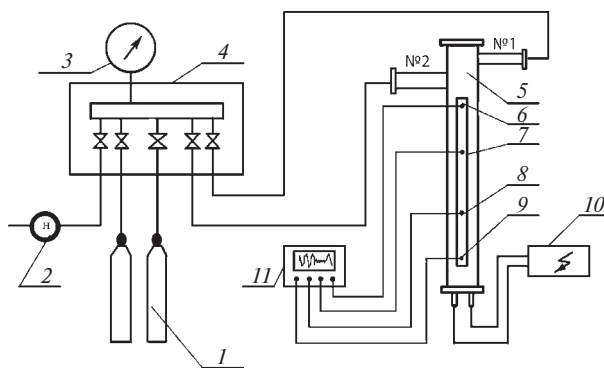


Рис. 1. Стенд с вертикальной реакционной трубой: 1 — баллоны с газами, 2 — вентиль напуска газа на установку, 3 — манометр, 4 — гребенка с кранами, 5 — реактор, 6–9 — фотодатчики, 10 — блок зажигания, 11 — осциллограф.

до проведения опытов. Реакционная смесь напускалась в откачанный реактор до давления 1 бар. Зажигание производилось искрой с энергией 3.6 Дж с помощью электродов, расположенных у нижнего конца реактора. Продвигающееся по реакционной трубе пламя регистрировалось с помощью четырех фотодатчиков, расположенных вдоль реактора на определенных расстояниях от нижнего торца трубы и связанных с четырехканальным осциллографом TEKTRONIX TDS–3014.

Для проведения опытов с угольным порошком порция порошка предварительно размещалась в верхней части реактора. После откачки реактора исследуемая смесь медленно напускалась через патрубок № 1 до достижения давления в реакторе — 0.9 бар. Затем из смесителя (при закрытом патрубке № 1) резко напускался газ через патрубок № 2 до давления 1 бар, при этом угольный порошок (15 г), находящийся на площадке патрубка № 2, сбрасывался потоком газа в реактор. Зажигание производилось спустя 3–5 секунд, необходимых для распространения порошка по объему реактора.

По известным расстояниям фотодатчиков от места зажигания и по времени прохождения пламени мимо каждого из них строились графики зависимости пройденного пламенем пути от времени: $x - t$ -диаграммы распространения пламени. С каждым составом смеси производилось несколько опытов для проверки воспроизводимости результатов.

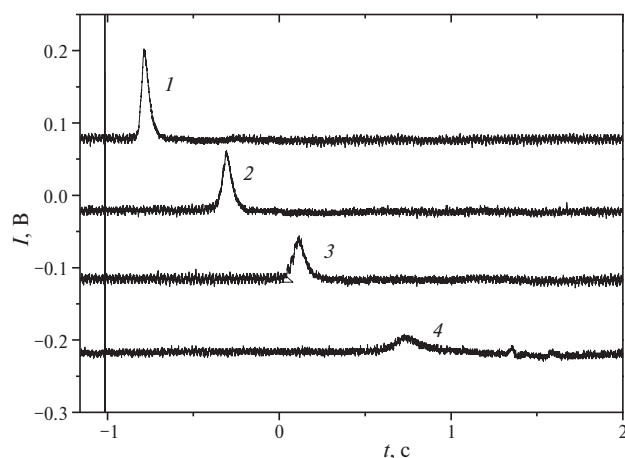


Рис. 2. Осциллограммы горения 6% метано-воздушной смеси вблизи 1, 2, 3 и 4 датчиков.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Большинство опытов проводилось с обоими закрытыми торцами реакционной трубы. Такая процедура обеспечивала однородность состава смеси по всей трубе и вместе с тем позволяла следить за эффектом ингибирования. Безусловно, закрытые торцы тормозили распространение волны горения, однако в данном случае предметом изучения был только сам процесс ингибирования и состояние торцов (открытые они или закрытые) принципиального значения не имело.

На рис. 2 в качестве примера представлены осциллограммы фронта пламени, пробегающего мимо датчиков при горении 6% метана в воздухе в отсутствие угольной пыли и ингибиторов. После зажигания исследуемой смеси в нижней части реактора пламя регистрируется в зоне первого датчика. Рисунок показывает, что к моменту прихода зоны горения ко второму датчику в зоне первого датчика пламени уже нет, поскольку у первого датчика горение уже завершилось. После второго датчика пламя регистрируется третьим, а затем четвертым датчиками. Обратим внимание, что последовательная регистрация движения пламени вдоль реактора демонстрирует послойный характер распространения пламени в хорошем согласии с теорией горения [1–3]. При увеличении содержания метана в исходной смеси скорость пламени возрастает и в области 8% содержания метана в воздухе проходит через максимум. При открытом выходном торце реактора (рис. 3)

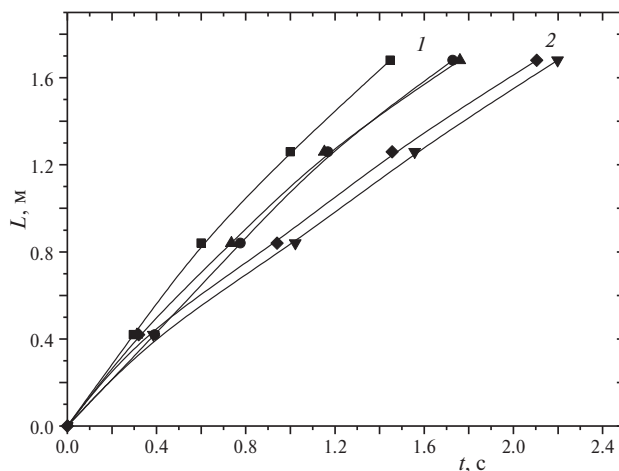


Рис. 3. $x-t$ -диаграмма горения метано-воздушной смеси с 10% CH_4 в воздушной среде с открытым (1) и закрытым (2) торцами.

скорость пламени больше и наблюдается прогрессирующий характер ускорения.

Влияние угольной пыли и ингибитора. Использовались угольные пыли следующих марок: КЖ (коксовый жирный), антрацит и графит. На рис. 4 представлена гистограмма порошка антрацита, снятая на лазерном анализаторе частиц «ВА Инсталт». Размер частиц находится в основном в интервале 6–20 мкм.

На рис. 5 представлены примеры $x-t$ -диаграмм опытов с 5.5% метана в отсутствие и при наличии угольной пыли. Видно, что вблизи нижнего концентрационного предела в присутствии угольной пыли горение протекает несколько интенсивнее, чем в отсутствие пыли, т.е. угольная пыль промотирует горение. Промотирующее действие угля наблюдается также при горении составов между концентрационными пределами. Однако в непосредственной близости к верхнему концентрационному пределу влияния порошка не наблюдается.

Во всей концентрационной области горения угольная пыль интенсифицирует горение. Сравнение кривых 1, 2 с кривыми 3, 4 на рис. 6 показывает, что распространение пламени с добавлением угольной пыли становится прогрессивно ускоряющимся, т.е. угольная пыль промотирует горение. Результаты изучения влияния угольной пыли и ингибирующих присадок на горение представлены в таблице 1 и на рис. 5, 6 и 7. Из рис. 7 видно, что по мере обогащения смеси метаном в области верхнего предела влияния угольной пыли уменьшается.

Лазерный анализатор частиц
ВА Инсталт

Micro Sizer 201

Санкт-Петербург
Россия

Оператор:		Комментарий:	
Имя файла:	Азатын Прокопенко уголь.fms		
Дата:	28.05.2013	Расчет по:	Фраунгоферу
Время:	10:48:25	Ультразвук:	Мощность 200 Вт Время 0с.
		Диапазон:	(0.60-150) мкм
		Кэфф. пропускания:	100 %

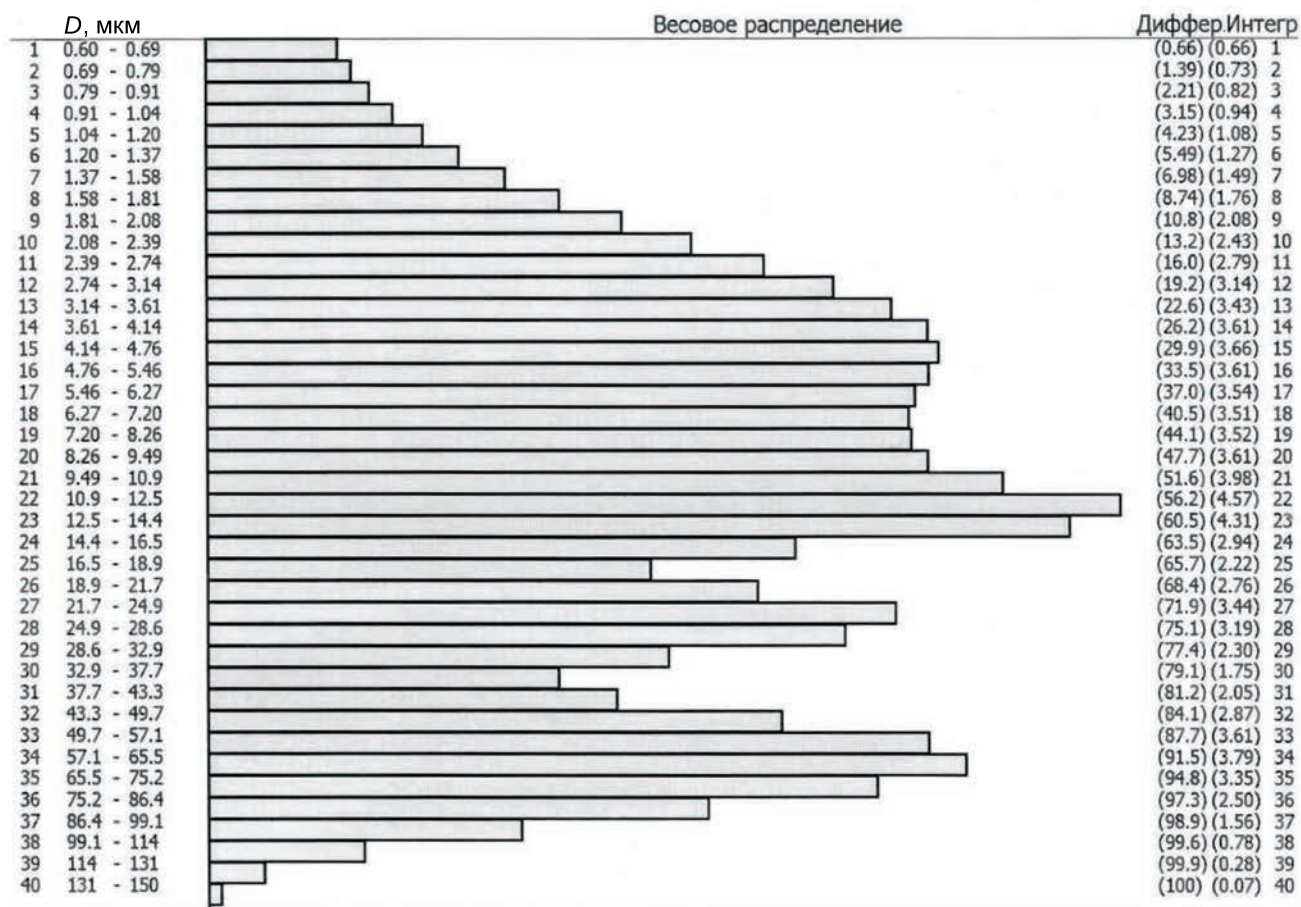


Таблица соответствия размеров частиц (D, мкм) заданным значениям весовых долей

D, мкм	1.97	3.26	4.78	7.06	10.3	14.1	23.2	40.1	62.3	150
P, %	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0	100

Таблица весовых долей частиц (P, %), соответствующих заданным значениям размеров частиц

P, %	0.00	0.00	2.80	10.2	18.1	31.2	49.1	61.6	76.0	84.2
D, мкм	0.30	0.60	1.00	2.00	3.00	5.00	10.0	15.0	30.0	50.0

Рис. 4. Распределение частиц по размерам.

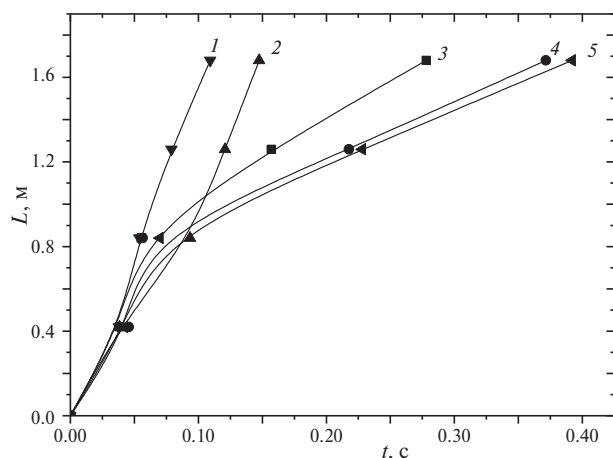


Рис. 5. $x-t$ -диаграмма горения метано-воздушной смеси с 5.5% CH_4 + 94.5% воздух; кривые 1, 2 – 5.5% CH_4 + 94.5% воздух + уголь, кривые 3, 4, 5 – без угля.

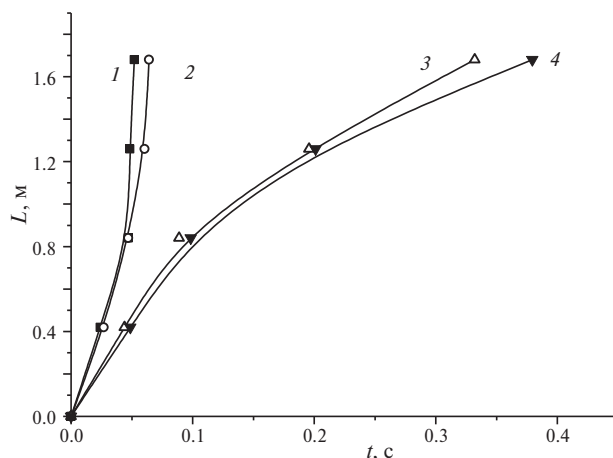


Рис. 6. Влияние угольного порошка на скорость пламени и характер его ускорения: $x-t$ -диаграммы распространения пламени в смесях с 9% метана в воздухе в присутствии угольной пыли (кривые 1, 2) и в отсутствие порошка угля (кривые 3, 4).

Таблица 1. Результаты проведенных экспериментов

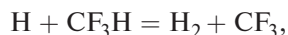
Смесь	Без угля	Число опытов	С углем	Число опытов
3% CH_4 + 97%Air	Не горит	2	Не горит	-
4% CH_4 + 96%Air	Не горит	6	Не горит	-
5% CH_4 + 95%Air	Не горит	6	Горит	4
5.5% CH_4 + 94.5%Air	Горит	6	Горит лучше	3
(6–12)% CH_4 + 96%Air	Горит	21	Горит лучше	21
14% CH_4 + 86%Air	Не горит	6	Не горит	6
15% CH_4 + 85%Air	Не горит	6	Не горит	6
8% CH_4 + 5%Ing + 18% N_2 + 69%Air	Не горит	7	Не горит	7
8% CH_4 + 6%Ing + 15% N_2 + 71%Air	Не горит	7	Не горит	7
9% CH_4 + 6%Ing + 15% N_2 + 70%Air	Не горит	3	Не горит	4

Таким образом, сделаны выводы, что за исключением смесей, очень богатых и очень бедных горючим, горение метано-воздушных смесей переходит во взрыв также в отсутствие угольной пыли. Угольная пыль промотирует горение и стимулирует переход в режим взрыва. Предложенный ингибитор предотвращает переход горения во взрыв, подавляет распространение пламени, предотвращает возгорание, затрудняет зажигание искрой, повышая необходимую энергию зажигания. Комбинированный состав с азотом более эффективен.

Добавка ингибитора подавляет горение (см. таблицу 1). Сравнение графиков без ингибитора

на рис. 3, 6 (3, 4) с графиками на рис. 8 с добавкой 6% ингибитора в 8% смеси CH_4 с 6, и 10% азота видим, что наклоны кривых на $x-t$ -диаграммах становятся более пологими, т.е. скорость пламени уменьшается. Кроме того, в присутствии ингибитора сужается концентрационная область воспламенения и распространения пламени: повышается нижний концентрационный предел. Добавка к этой 8% смеси CH_4 с 6% ингибитора азота до 15% приводит к полному подавлению горения. Результаты влияния ингибиторов представлены в таблице 1.

Ингибирующее влияние трифторметана объясняется реакцией:



в которой носитель цепей — атомарный водород заменяется на малоактивный радикал CF_3 , не способный к участию в реакционных цепях горения метана.

Влияние порошка. Результаты показывают, что в присутствии угольной пыли нижний предел снижается, т.е. порошок инициирует воспламенение смеси. То, что угольные частички даже в присутствии метана сами не горят, очевидно из того, что вне области воспламенения метана при инициирующей искре пыль остается неизменной. Механизм инициирования воспламенения заключается в том, что атомы водорода, образующиеся из метана при разряде, частично адсорбируются на поверхности. Описана также реакция O_2 адсорбированными атомами водорода, в результате которой в газовой фазе появляются атомы H , радикалы HO_2 и OH . Эти частицы инициируют воспламенение.

Аналогичное явление, обнаруженное в смеси водорода с кислородом в кварцевом реакторе, описано в работах [13, 14].

Ингибирование при высоких давлениях. На стенде с реактором (рис. 9) длиной 15 м и диаметром 10.1 см было испытано влияние ингибитора на горение метано-воздушной смеси, 6% метана, воспламеняющейся в отсутствие ингибитора. Однако смесью 6% CH_4 + 8% Ing + 15% N_2 + 71% воздух зажечь не удалось в диапазоне давлений 0–6 атм при инициировании горения искровым разрядом 3.6 Дж. Установлено, что во всем диапазоне давлений смесь не загоралась и, следовательно, ингибитор эффективно предотвращает горение метана также при повышенных давлениях.

Таким образом, результаты исследований показывают, что горение и взрыв метано-воздушных смесей протекают только при реализации цепной лавины, независимо от наличия или отсутствия угольной пыли. Поэтому при наличии ингибитора воспламенение и взрыв не происходят. Тем самым показано, что горение метана, стимулированное угольной пылью, является разветвленно-цепным процессом. Угольная пыль промотирует горение, что проявляется в расширении концентрационной области воспламенения и расширении условий перехода горения во взрыв.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 23-23-00024.

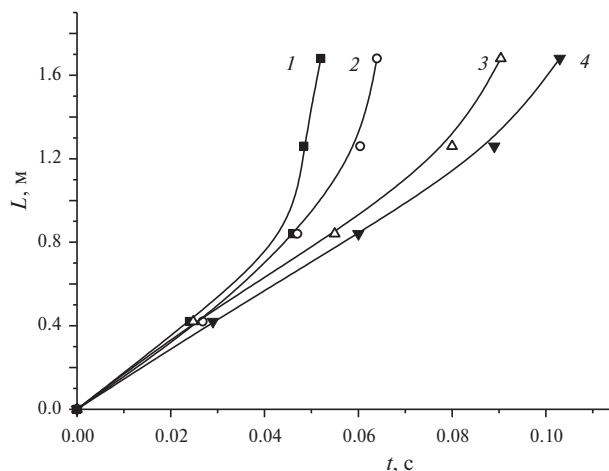


Рис. 7. $x-t$ -диаграммы распространения пламени в метано-воздушных смесях с угольной пылью (9% метана (1, 2) и 11% метана (3, 4)).

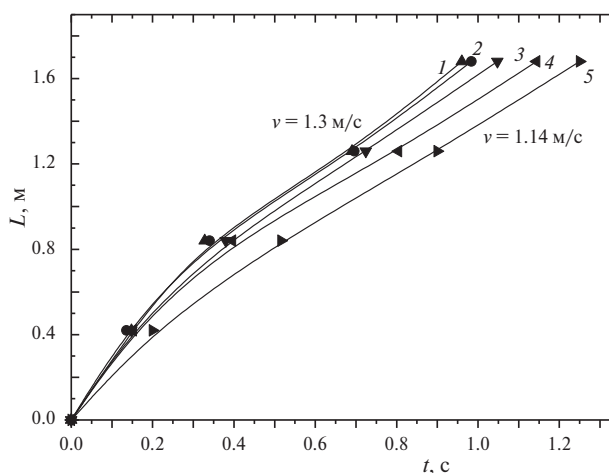


Рис. 8. $x-t$ -диаграммы распространения пламени в метано-воздушных смесях с 8% метана при добавлении 6% и 10% азота и 6% ингибитора.

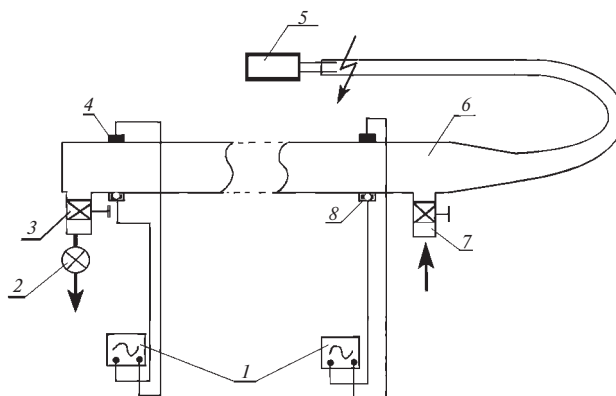


Рис. 9. Стенд с ударной трубой: 1 — осциллографы, 2 — насос, 3 — вентиль, 4 — фотодатчики, 5 — реактор, 6 — источник искрового инициирования, 7 — выходной вентиль, 8 — датчик давления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, взрывы и пламя в газах. М.: Мир, 1968. 604 с.
2. *Lewis B., Von Elbe G.* Combustion, explosions and flame in gases. N.Y.-L.: Acad. Press, 1987. 592 p.
3. *Франк-Каменецкий Д.А.* Основы макрокинетики, диффузия, теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 407 с.
4. *Азатян В.В.* // Успехи химии. 1999. Т. 62. № 12. С. 1122.
5. *Азатян В.В.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 8. С. 1405.
6. *Азатян В.В., Сайкова Г.Р.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 10. С. 1610.
7. *Devy H.* // Phyl. Trans. 1817. P. 45.
8. *Демидов П.Г.* Горение и свойства горючих веществ. М.: Высшая инженерная пожарно-техническая школа МВД СССР, 1975.
9. *Корольченко А.Я.* Пожаровзрывобезопасность промышленной пыли. М.: Химия, 1986. 216 с.
10. *Свод правил: Системы противопожарной защиты, установки пожарной сигнализации и пожаротушения автоматические, нормы и правила проектирования.* Москва: МЧС России, 2009.
11. *Азатян В.В., Балаян Г.А., Прокопенко В.М. и др.* // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 5. С. 588.
12. *Haber F., Alea C.* // Naturwis. 1930. P. 441. Z. Phys. Chem. 1930. (B) № 10. P. 193.
13. *Семенов Н.Н.* Избр. произведения. Изд-во РАН, 2005. Т. 3.