

так как при $n_1 > 10$ первым слагаемым в последнем выражении можно пренебречь.

$$\frac{d}{dn_1} \ln(n - n_1)! = \frac{d}{dn_1} \left\{ (n - n_1) \ln(n - n_1) - (n - n_1) + \frac{1}{2} [\ln(n - n_1) + \ln 2\pi] \right\} =$$

$$= -\ln(n - n_1) - 1 + 1 - \frac{1}{2(n - n_1)} = -\frac{1}{2(n - n_1)} - \ln(n - n_1) \approx -\ln n_2.$$

$$\text{Значит, } \frac{dS}{dn_1} = k[\ln(n - n_1) - \ln n_1] - \frac{k}{2} \left(\frac{1}{n - n_1} - \frac{1}{n_1} \right) \approx -k \ln \frac{n_1}{n_2}.$$

$$T = \frac{dU}{dS} = \frac{-\Delta E}{-k \ln \frac{n_1}{n_2}} = \frac{\Delta E}{k \ln \frac{n_1}{n_2}}, \text{ что и требовалось доказать.}$$

Из (6) следует, что

$$n_2 = n_1 e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}}, \quad (8)$$

т. е. *частицы распределяются по энергетическим уровням в соответствии с принципом Больцмана*, а выражение (6) можно рассматривать, наряду с (2), также в качестве непротиворечивого статистического *определения* температуры двухуровневой системы.

Автор благодарит доцента В.А. Андреева за обсуждение математической части настоящей статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Верхоzin А.Н.** Термодинамика в элементарном курсе физики, в сб.: В помощь учителю физики, вып. 5, Псков, изд-во ПОИПКРО, 1996.
2. **Эткинс П.** Порядок и беспорядок в природе. - М.: Мир, 1987. -С. 151-158.
3. **Бронштейн И.Н., Семендяев К.А.** Справочник по математике. -М.: ГИФМЛ, 1959. -С. 161 (и более поздние издания).

М.Л. ДАВТЯН, В.Н. ВОЛКОВ

СОСТАВ И УСТОЙЧИВОСТЬ ОКСОГИДРОКСО- И ФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Методом рН- и рF-метрического титрования водных суспензий оксидов алюминия различной кристаллической формы установлен состав поверхностных оксогидроксиокомплексов и рассчитаны константы присоединения фторид-ионов; в ряду $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - $\text{AlO}(\text{OH})$ устойчивость монофторидных комплексов возрастает.

Малорастворимые твёрдые оксиды алюминия, железа, хрома и других металлов обладают амфотерными свойствами, которые проявляются в их способности взаимодействовать как с кислотами, так и щелочами. Эти же вещества используются в качестве катализаторов, для которых наиболее важны химические свойства поверхности. Поверхность составляет малую долю от массы всего образца, поэтому контролю подвергаются, прежде всего, его брутто химические и физические свойства. Нами разработан метод, который позволяет определить химическое строение поверхности образца оксида металла, выявить возможности её модификации и получить вещества с заданными свойствами [1].

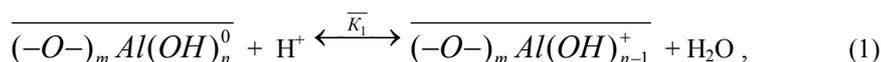
Данный подход заключается в том, что химическое строение поверхности образца, например, оксида алюминия Al_2O_3 в общем виде можно представить формулой:



где $(m+n) \leq 6$; противоионы и молекулы воды опущены. Для определения коэффициентов m и n в формуле поверхностного комплекса проводили гетерогенное рН-метрическое титрование водной суспензии оксида металла кислотой и щёлочью. Измерение равновесной концентрации ионов во-

дорода $[H^+]$ (рН) осуществляли стеклянным электродом на иономере ЭВ – 74. Полученные зависимости рН - $C_{\text{кисл}}$ и рН - $C_{\text{щел}}$ (C , моль/л) имеют плавный характер, что не позволяет непосредственно определить концентрацию поверхностных ионов металлов, участвующих в реакции с кислотой или щёлочью.

Известно [2], что точка нулевого заряда для оксидов алюминия различной кристаллической формы находится в интервале рН 6,5 – 8,5. Поэтому нейтральной форме поверхностного оксогидроксиокомплекса будет соответствовать формула $\overline{(-O-)_m Al(OH)_n^0}$ и сумма коэффициентов должна равняться трём. При $n = 2$ взаимодействие с кислотой должно происходить в две последовательные стадии, а если $n = 1$, то – одну:



$$\text{где } \overline{K_1} = \frac{[\overline{(-O-)_m Al(OH)_{n-1}^+}]}{[\overline{(-O-)_m Al(OH)_n^0}][H^+]} = \frac{C_{\overline{H}}}{(C_{\overline{Al}} - C_{\overline{H}})[H^+]} \quad (2)$$

и $C_{\overline{H}} = (C_{HNO_3} - [H^+])$ - количество кислоты, пошедшее на реакцию (1), моль/л; $C_{\overline{Al}}$ - поверхностная концентрация иона Al^{3+} , моль/л или моль/г. Уравнение (2) можно преобразовать в следующую форму:

$$\frac{[H^+]}{C_{\overline{H}}} = \frac{1}{C_{\overline{Al}} \cdot \overline{K_1}} + \frac{1}{C_{\overline{Al}}} [H^+], \quad (3)$$

которое является уравнением прямой в координатах $\frac{[H^+]}{C_{\overline{H}}} - [H^+]$, и графически вычислить его

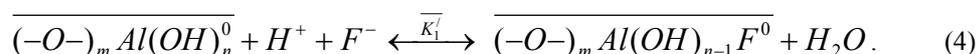
постоянные: $C_{\overline{Al}}$ - по котангенсу угла наклона и $\overline{K_1}$ - по отрезку, отсекаемому на оси ординат при

экстраполяции к $[H^+] = 0$. Если график зависимости $\frac{[H^+]}{C_{\overline{H}}} - [H^+]$ линеен в изученном интервале

рН, то процесс описывается одной реакцией (1). Тогда значения $n = 1$, $m = 2$ и состав оксогидроксиокомплекса будет описываться формулой $\overline{(-O-)_2 Al(OH)_n^0}$. Такой вывод можно сделать также на основе расчёта среднего числа ионов водорода, приходящихся на один поверхностный ион Al^{3+} (функция Бьеррума): $\overline{n} = C_{\overline{H}} / C_{\overline{Al}}$. Если значение \overline{n} меньше единицы, то процесс взаимодействия происходит в одну стадию. Если $\overline{n} > 1$, но не превышает 2, то взаимодействие образца с кислотой протекает в две последовательные стадии и значение n в формуле комплекса будет равно двум.

Аналогичные рассуждения применяются при обработке результатов титрования оксида алюминия щёлочью. В этом случае ионы металла, находящиеся на поверхности твёрдой фазы, при условии ненасыщенности их координационной сферы способны хемосорбировать гидроксид-ионы в соответствии с максимальным КЧ, равным 6.

Строение поверхностных комплексов Al_2O_3 различной кристаллической формы: $AlO(OH)$ (бемит), $\gamma-Al_2O_3$ и $\alpha-Al_2O_3$ устанавливали по результатам титрования с азотной и фтороводородной кислотами. Взаимодействие Al_2O_3 с HF происходит путём нейтрализации поверхностных гидроксогрупп с одновременным присоединением фторид-ионов:



Поэтому в процессе титрования одновременно измеряли рН и рF водной суспензии, т. е. находили ещё и равновесную концентрацию фторид-ионов.

Исходное значение рН водной суспензии для бемита составляет 7,3, что соответствует нулевому заряду поверхности с оксигидроксиокомплексом состава $\overline{(-O-)_m Al(OH)_n^0}$. При этом сумма коэффициентов (m+n) должна быть равна трём. Выражение для константы равновесия $\overline{K_1'}$ реакции (4) можно преобразовать в следующую линейную форму:

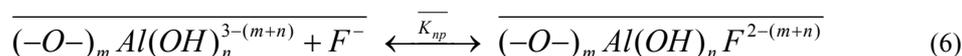
$$\frac{[H^+][F^-]}{C_{HF}} = \frac{1}{C_{Al} \cdot \overline{K_1'}} + \frac{1}{C_{Al}} [H^+][F^-], \quad (5)$$

где C_{HF} - количество фтороводородной кислоты, расходуемое на реакцию (4). Расчёт расхода HF на единицу поверхностного комплекса показал, что $\overline{n_{HF}}$ не превышает 0,75. Это свидетельствует, что в реакцию с кислотой вступает только одна гидроксогруппа, и, поэтому, значение n в формуле поверхностного комплекса равно единице.

Высокое значение $pH_{исх} = 9,5$ для образца $\alpha-Al_2O_3$ свидетельствовало о том, что на его поверхности хемосорбированы избыточные гидроксид-ионы и в формуле оксигидроксиокомплекса сумма (m+n) должна быть больше трёх. Расчёт значений $\overline{n_{HF}}$ показал, что они принимают значения больше единицы. Это означает, что взаимодействие образца $\alpha-Al_2O_3$ с HF не ограничивается одной реакцией, а вслед за ней протекает вторая реакция. Таким образом, количество титруемых гидроксогрупп будет равно двум и состав комплекса описывается формулой $\overline{(-O-)_2 Al(OH)_2^-}$.

Для образца $\gamma-Al_2O_3$ значение $pH_{исх}$ равно $\sim 8,5$. Экспериментальное определение знака заряда поверхности данного образца показало, что его поведение сходно с поведением образца бемита, но не исключало полностью возможности содержания на его поверхности хемосорбированных в небольшом количестве гидроксид-ионов. Обработка результатов титрования образца $\gamma-Al_2O_3$, проведенная также, как и в случае $\alpha-Al_2O_3$, показала, что его взаимодействие с HF состоит из двух реакций. Тогда формула поверхностного комплекса будет следующая: $\overline{(-O-)Al(OH)_2^0}$.

Разность логарифмов констант взаимодействия образцов оксида алюминия с HNO_3 и HF равна константе присоединения фторид-иона, которая соответствует уравнению:



Значения констант $\overline{K_{np}}$ в ряду $\alpha-Al_2O_3 - \gamma-Al_2O_3 - AlO(OH)$, равные, 4,95; 6,10 и 6,55, соответственно, возрастают, что объясняется особенностями строения поверхностных оксигидроксиокомплексов образцов. Их достаточно высокая устойчивость позволяет рекомендовать глинозёмы для очистки промышленных сточных вод от фтороводородной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давтян М.Л., Волков В.Н., Лобов Б.И. // Цветные металлы. 2001. -№ 11. -С. 28.
2. Parkс J.A. // Chem. Rev. 1965. -V. 65. -P. 177.

Т.Н. МИХАЙЛУСОВА

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ

Рассмотрены некоторые экологические проблемы Северо-Западного региона России. Проведен сравнительный анализ методов контроля воздушной среды на содержание металлов. Дана оценка основных параметров, характеризующих методы контроля.

Прогнозируемый рост экономического развития неизбежно связан с ухудшением экологической обстановки. Отсюда и повышенное внимание на сегодня к мерам по охране окружающей среды, ужесточение законодательства в этой области.