

В табл. 1 сравнены значения моментов для молекулы LiH, рассчитанных нами (1), с результатами, полученными Арригини с соавторами [4] в базисе ОСТ в том же приближении (2) и методом КВ (3), а также с результатами Чонга [10] в приближении теории возмущений (4) и экспериментальными данными [11].

Результаты расчетов для всех указанных молекул суммированы в табл. 2. Во всех вычислениях ось z выбрана вдоль оси симметрии молекулы. Приведены лишь z -компоненты квадрупольного и октупольного моментов, так как для молекул с симметричным относительно оси z распределением зарядов имеют место равенства:

$$Q_{xx} = Q_{yy} = -\frac{1}{2} Q_{zz}; \quad \Omega_{xxz} = \Omega_{yyz} = -\frac{1}{2} \Omega_{zzz}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Rosen B. «Spectroscopic data relative to diatomic molecules». 1970, 17.
2. Никольский Б. П. Справочник химика, т. 1. М., 1971.
3. Stewart R. F. «J. Chem. Phys.», 1970, 52, 431.
4. Arrighini G. P., Tomasi J., Guidotti C. «Theoret. Chem. Acta», 1970, 18, 329.
5. Ransil B. J. «Rev. Mod. Phys.», 1960, 32, 245.
6. Hosteny R. P., Hagstrom S. A. «J. Chem. Phys.», 1973, 58, 4396.
7. Taketa H., Huzinaga S., Oookata K. «J. Chem. Phys. Soc. Japan», 1966, 21, 2313.
8. Clementi E., Raimondi D. L. «J. Chem. Phys.», 1963, 38, 2686.
9. Fraga S., Ransil B. J. «J. Chem. Phys.», 1962, 36, 1127.
10. Chong D. P., Brown W. B. «J. Chem. Phys.», 1966, 45, 392.
11. Whartou L., Gold L. P., Klemperer W. J. «J. Chem. Phys.», 1962, 37, 2149.

Поступила в редакцию

1.4 1977 г.

Кафедра
физической химии

N. F. Stepanov
V. Ya. Simkin
V. I. Pupyshev
I. V. Pavlovskii

MULTIPOLE MOMENTS OF SMALL SYSTEMS.
I. SINGLE-DETERMINANT APPROXIMATION

Summary

The dipole, quadrupole, and octupole moments of molecules LiH, Li₂, CH₄, BeH₂, B₂, BH and ions BO⁻ and BO⁺ have been calculated from the Hartree—Fock wavefunctions. The magnitudes of errors due to accuracy of the integral calculations and to round-off errors were shown not to exceed 10⁻⁵. The values of multipole moments obtained are in satisfied agreement with the reference data.

УДК 541

К. В. Шайтан
О. М. Полторак

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ
МИХАЭЛИСА (ИЛИ АДСОРБЦИОННОГО
КОЭФФИЦИЕНТА ЛЕНГМЮРА)
В СЛУЧАЕ РЕАКЦИЙ, ОСЛОЖНЕННЫХ
ДИФФУЗИЕЙ СУБСТРАТА

Определение истинной константы Михаэлиса в случае адсорбционно-иммобилизованных ферментов в ряде случаев наталкивается на определенные трудности, связанные с искажением кинетической зависимости v (C_0) за счет диффузионных ограничений [1—3]. Аналогичная трудность встречается и при определении адсорбционного коэффициента для гетерогенно-каталитических реакций, протекающих по механизму Ленгмюра — Хиншельвуда [4, 5]. Разработанные до настоящего времени методы определения упомянутых выше коэффициентов справедливы либо в кинетической области,

либо во внутренней диффузионной области протекания реакции [1—5]. Однако из проведенного выше анализа [3] видно, что при изменении концентрации субстрата характер кинетики может меняться, т. е. при увеличении C_0 возможен переход из внутренней диффузионной области в кинетическую область. Кроме того, характер кинетики очень чувствителен к значению параметра Тиле h_1 [3] и приближенные значения величин, входящих в этот параметр, зачастую не дают возможности четко определить область, в которой протекает реакция, даже при наличии соответствующего критерия [3]. Ситуация осложняется также и тем, что отсутствуют методы определения интересующих нас параметров в практически важной переходной области.

В настоящей работе предлагается метод определения константы Михаэлиса (или адсорбционного коэффициента) не зависящий от степени диффузионных ограничений и не требующий предварительного определения параметра Тиле h_1 . Исходя лишь из зависимости наблюдаемой скорости от концентрации субстрата оказывается возможным определить и искомый коэффициент и значение параметра Тиле h_1 . Однако для этого требуется знание кинетической кривой $v_H(C_0)$ от начального, почти прямолинейного, участка до области насыщения (рис. 1).

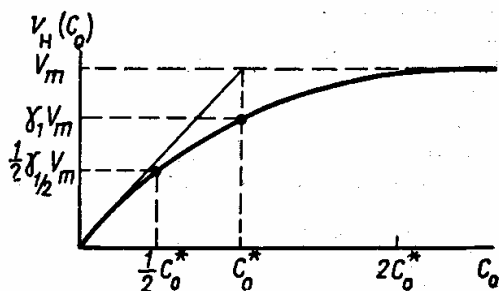


Рис. 1. Зависимость наблюдаемой скорости от концентрации в устье поры и характеристические точки кривой

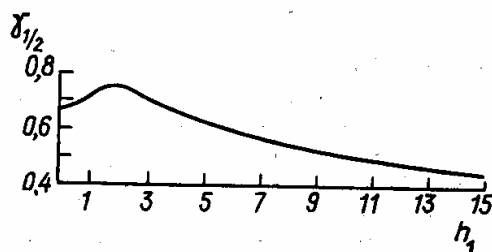


Рис. 3. Функция $\gamma_{1/2}(h_1)$

Рассмотрим зависимость наблюдаемой скорости реакции $v_H(C_0)$ от концентрации субстрата в устье поры C_0 (рис. 1). Причем известно, что в кинетической области указанная зависимость подчиняется уравнению типа:

$$v_{кин} = \frac{V_m C_0}{K_m + C_0}. \quad (1)$$

При наличии диффузионных ограничений v_H связана с $v_{кин}$ соотношением [3]:

$$v_H(C_0) = v_{кин}(C_0) f\left(\frac{C_0}{K_m}, h_1\right), \quad (2)$$

где f — фактор эффективности, $h_1 = L \sqrt{\frac{V_m}{rDK_m}}$ — параметр Тиле, L — половина длины поры, D — коэффициент диффузии, V_m и K_m определяются формулой (1). Из формулы (2) видно, что скорость реакции в любом случае зависит не от C_0 , а от безразмерного параметра $x_0 = \frac{C_0}{K_m}$:

$$v_H = \frac{V_m x_0}{1 + x_0} f(x_0, h_1). \quad (2')$$

Из уравнения (2') видно, что даже при известном значении параметра h_1 численно подогнать наблюдаемую кривую к определенному значению K_m довольно трудно. Еще сложнее подогнать оба параметра K_m и h_1 . Более рациональный путь состоит в том, чтобы выбрать на кинетической кривой некоторые характеристические точки, координаты которых относительно простым образом связаны с искомыми параметрами. Для этой цели воспользуемся тем, что при малых x_0 кинетика реакции описывается уравнением первого порядка и фактор f равен thh_1/h_1 [6]. Продолжив прямолинейный участок кривой до пересечения с горизонталью $v_H(C_0) = V_m$, получим связь координаты точки пересечения с параметрами K_m и h_1 :

$$C_0^* = K_m h_1 / thh_1. \quad (3)$$

Соответствующее значение скорости (рис. 1) определится формулой (2'):

$$\gamma_1 = \frac{v_n(C_0^*)}{V_m} = \frac{h_1'}{1 + h_1'} f(h_1', h_1), \quad (4)$$

где мы ввели обозначение: $h_1' = h_1 / \ln h_1$.

Заметим, что γ_1 является функцией только параметра h_1 . Расчет зависимости $\gamma_1(h_1)$ (табл. 1) проведен по формулам, полученным в [3], с точностью $\sim 1\%$. В области значений $0 < h_1 < 3f(h_1', h_1)$ вычислялось с помощью трех первых членов разложения f в ряд по степеням h_1^2 . При $h_1 > 2,5f(h_1', h_1)$ вычислялось по формуле $f = f_\infty \sqrt{1 - \Delta_m}$ [3]. (Численные расчеты проводились с помощью таблиц [7] и линейки Logarex.) Интересно отметить, что обе формулы в переходной области $h_1 = 2,5 \div 3$ привели к одинаковым численным значениям f , т. е. разложение f при малых значениях h_1 перекрылось в переходной области с разложением f при больших h_1 [3]. График зависимости $\gamma_1(h_1)$ приведен на рис. 2.

Таблица 1

Функция $\gamma_1(h_1)^*$

h_1	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
γ_1	0,5	0,51	0,533	0,55	0,569	0,571	0,573	0,532	0,5	0,475	0,449	0,425

h_1	9,0	10,0
γ_1	0,405	0,39

* При $h_1 \geq 5$ γ_1 вычисляются по формуле:

$$\gamma_1 \simeq \sqrt{\frac{2}{h_1}} \sqrt{1 - \frac{1}{h_1} \ln(1 + h_1)}.$$

Зная величину γ_1 , можно определить параметр h_1 и отсюда по формуле (3) константу K_m . Если значение γ_1 попадает на область максимума (рис. 2), то получим два решения, и для выбора нужного значения h_1 необходимо привлечь дополнительные данные. С этой целью рассмотрим величину (рис. 1):

$$\gamma_{1/2} = \frac{2v_n\left(\frac{1}{2}C_0^*\right)}{V_m} = \frac{h_1'}{1 + \frac{1}{2}h_1'} f\left(\frac{1}{2}h_1', h_1\right). \quad (5)$$

Зависимость $\gamma_{1/2}(h_1)$ изображена на рис. 3 (табл. 2). Вычисления проводились так же, как и в случае γ_1 по формулам [3]. При $h_1 < 1,5$ использовалось разложение f в ряд, а при $h_1 > 1,5$ — формула $f = f_\infty \sqrt{1 - \Delta_m}$. (Начиная с $h_1 = 3$, поправка Δ_m составляла менее 2%.)

Таблица 2

Функция $\gamma_{1/2}(h_1)^*$

h_1	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0
$\gamma_{1/2}$	0,66	0,684	0,698	0,705	0,74	0,73	0,705	0,665	0,632

* При $h_1 > 4$ $\gamma_{1/2}$ вычисляется по формуле:

$$\gamma_{1/2} \simeq \frac{2}{\sqrt{h_1}} \sqrt{1 - \frac{2}{h_1} \ln\left(1 + \frac{1}{2}h_1\right)}$$

Определяя параметр h_1 с помощью величины $\gamma_{1/2}$, мы можем сделать выбор в спорном случае, указанном выше, так как величина h_1 постоянна для данной кривой и не зависит от способа определения.

В принципе, для этой же цели мы могли воспользоваться, например, величиной

$$\gamma_2 = \frac{\frac{1}{2} v_n(2C_0^*)}{V_m} = \frac{h_1'}{1 + 2h_1'} f(2h_1', h_1). \quad (6)$$

График зависимости $\gamma_2(h_1)$ приведен на рис. 4. Однако график [4] очень пологий и поэтому зависимость $\gamma_2(h_1)$ менее удобна, чем $\gamma_{1/2}(h_1)$.

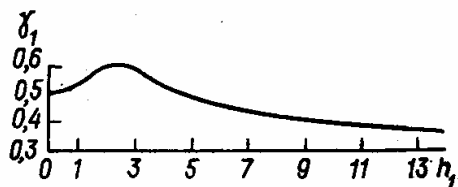


Рис. 2. Функция $\gamma_1(h_1)$

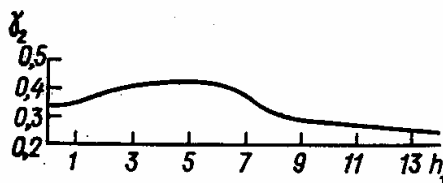


Рис. 4. Функция $\gamma_2(h_1)$

Таким образом, по экспериментальной кривой $v_n(C_0)$, не прибегая к дополнительным данным, можно определить диффузионную характеристику h_1 и кинетический параметр K_m .

ЛИТЕРАТУРА

1. Полторак О. М., Пряхин А. Н., Шайтан К. В. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия», 1975, 16, № 5, 536.
2. Полторак О. М., Пряхин А. Н., Шайтан К. В., Митрофанова А. Н., Чухрай Е. С. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия», 1975, 16, № 5, 544.
3. Шайтан К. В., Полторак О. М., Пряхин А. Н. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия», 1978, 19, № 4, 414.
4. Розовский А. Я. «Кинетика и катализ», 1962, 3, 572.
5. Розовский А. Я., Щекин В. В. «Кинетика и катализ», 1960, 1, 313.
6. Thiele E. W. «Ind. Eng. Chem.», 1939, 31, 916.
7. Митропольский А. К. Краткие математические таблицы. М., 1968.

Поступила в редакцию

8.3 1977 г.

Кафедра
физической химии

К. V. Shaitan
O. M. Poltorak

DETERMINATION OF MICHAELIS CONSTANT
(OR LANGMUR'S ADSORPTION COEFFICIENT)
FOR REACTION COMPLICATED BY SUBSTRATE
DIFFUSION

Summary

A method for determination of Michaelis constant and Thiele factor from the experimental dependence of the reaction rate on concentration only was proposed.

УДК 542.61:546, 865

И. М. Гибало
Н. А. Пасекова
А. Ю. Чернышова
С. Г. Дмитриенко

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕЛЛУРА, ОЛОВА И
СВИНЦА В МОНОКРИСТАЛЛАХ
($Pb_{1-x}Sn_x$) $_{1-y}Te_y$

Ранее нами был описан хроматографический метод разделения основных компонентов монокристаллов ($Pb_{1-x}Sn_x$) $_{1-y}Te_y$ с последующим полярографическим определением каждого элемента [1]. Методика анализа надежна, однако время выполнения анализа велико.

Настоящая работа посвящена изучению условий экстракционного разделения теллура (IV), олова (IV) и свинца (II) из растворов соляной кислоты технической