本方法能适用于分子在不同溶剂中的构象搜寻, 而不需像其他方法[7,8] 那样, 各种不同的溶剂需要拟合不同的参数, 所以此方法的通用性较好. 再者, 这一方法仅需用简单的分子力学和半经验量子化学方法, 所计算的结果与高精度量子化学和自由能微扰(FEP) 方法计算结果[3] 一致, 因此是研究分子溶剂效应简单可行的方法.

参 考 文 献

1 Warshel A. Computer Modeling of Chemical Reactions in Enzymes and Solutions. New York: Wiley, 1991
2 Ben_Naim A. Solvation: from small to macro_molecules. Curr Opin Struct Biol, 1994, 4: 264~ 268
3 Brook C L, Case D A. Simulations of peptide conformational dynamics and thermodynamics. Chem Rev, 1993, 83: 2 487~ 2 502
4 SYBYL [Computer program] St. Louis (MO): Tripos Associate Inc, 1994
5 SYBYL Programming Language (SPL) [Computer Programming Language for SYBYL software], Louis (MO): Tripos Associate Int, 1994
6 Stewart J J P. Optimization of parameters for semiempirical methods iv. Medthod. J Comp Chem, 1989, 10: 209~ 220
7 Still W C, Templzyk A, Hawley R C, et al. Semianalytical treatment of solvation for molicular mechanics and dynamics. J Am Chem Soc, 1990, 112: 6 127~ 6 129
8 Cramer J, Truhlar D G. General parameterized SCF model for free energies in aqueous solvation. J Am Chem Soc, 1991, 113: 8 305~ 8 311

蒋华良 陈凯先 陈建忠 顾健德 胡增建 朱维良 嵇汝运
(中国科学院上海药物研究所, 新药研究国家重点实验室, 上海 200031)

高温高压下稀盐酸溶液电导率的测定

超临界流体具有低粘度、高扩散性、宽的密度范围以及很强的溶解能力等特殊性质. 由于其溶解能力随压力和温度的变化, 能在非常宽广的范围内调节, 所以一种超临界流体能担当多种流体溶剂的作用. 目前超临界流体成为化学界、工程界和地学界研究的热点. 尽管超临界流体有广泛的应用前景, 但对其性质还知之甚少, 主要原因是研究超临界流体必须具备特殊的高温高压设备和专门的测量装置.

Frantz 等人[1] 报道了超临界 HCl 的电导率和分解常数. 他们实验的温度范围为 100~ 700 ℃, 压力范围为 0.05~ 0.4 GPa. 与 Frantz 的活塞圆筒式压力设备不同, 我们的实验是在 YJ_3000 吨压力机上的紧装式六面顶高压装置上完成的[2], 传压介质为叶腊石. 压力远远超过 0.4 GPa, 最高压力达到 4.5 GPa. 压力的测量误差为 1%.

实验所用盐酸的纯度为 99.999%. 用 NiCr_NiAl 热电偶测温, 温度的测量误差约为 ±5 ℃. 由 ZL5 智能 LCR 测量仪测量电导, 测量误差为 0.05%. 溶液密封在由聚四氟乙烯和白金帽组成的电导池中. 考虑到电流通过电极时, 极化和双电层电容的影响, 用频率范围为 0.012~ 100 kHz 的交流电测溶液电导. 用复数平面法, 求得频率为无穷大时溶液的电导率. 在 50~ 500 ℃, 0.4~ 4.5 GPa 条件下, 测量了 0.001, 0.005 和 0.01 mol 3 种浓度的盐酸溶液的电导率, 其中压力的测量间隔为 0.5 GPa.

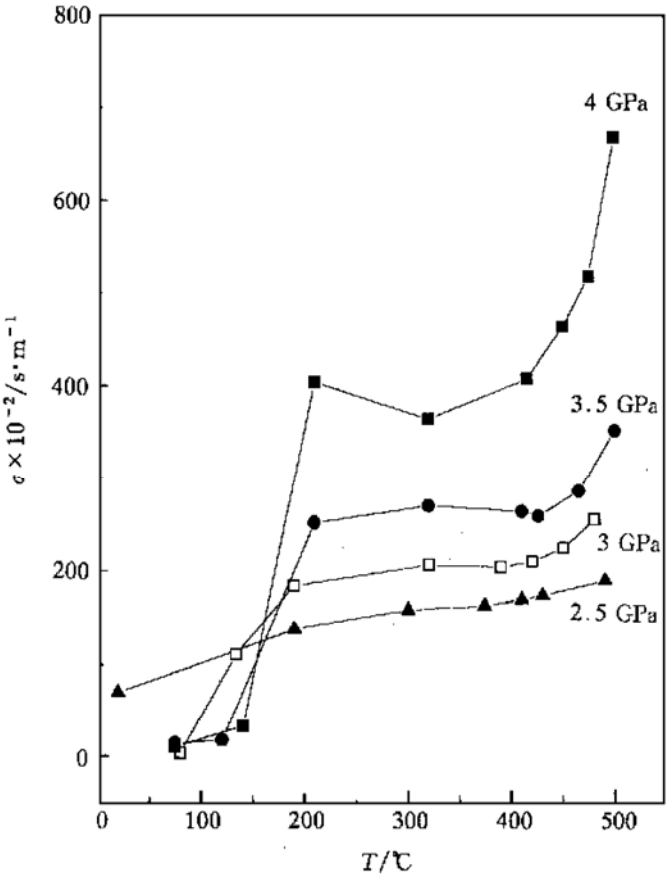

图 1 0.005 mol/L HCl 盐酸的电导率_温度图

测量结果表示为等压下稀盐酸溶液的 σ_T 图(图 1). 由图 1 可看出, 压力一定, 在冰点以上, 随温度升高, σ 增长缓慢; 400 ℃以上, σ 增长很快, 这可能与溶液临界现象有关. 在临界温度以上, 高压条件下, 溶液的电导率随着压力增加而增加. 这种特性在超临界水和超临界 NaCl 溶液体系中也得到了证实. 由水的密度和溶液电导率, 可进而获得盐酸在高温高压下的分解常数. 因为 $\Delta G = -RT\ln K$, 所以此实验为了解超临界流体的物理化学性质提供了实验基础.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 49603049, 49673186) 资助项目.

参 考 文 献

1 Frantz J D, Marshall W L. Electrical conductances and ionization constants of salts, acids and bases in supercritical aqueous fluids 1. hydrochloric acid from 100 to 700 ℃ and at pressures to 4000 bars. Amer J Sci, 1984, 284: 651~667

2 谢鸿森, 彭文世, 薛承林, 等. 铁镁橄榄石系列的高压合成及其 X 光衍射和红外光谱研究. 矿物学报, 1986, 6(2): 103~108

许春丽 支霞臣 谢鸿森④

(中国科学技术大学地球和空间科学系, 合肥 230026; ④中国科学院地球化学研究, 贵阳 550002)