

талігічних реакцій деструкції ТДП⁺СГ та МГ⁺СГ спостерігаються при низьких рН, а для ТХФ — при рН, близьких до нейтральних. Знайдено, що анатаз виявляє підвищену активність у водно-спиртових розчинах у порівнянні з рутилом. Показано, що добавки етанолу можуть змінювати швидкість фотопроцесу (ТДП⁺СГ, МГ⁺СГ) або практично не впливати на нього (ТХФ).

SUMMARY. The influence of pH and ethanol on adsorption and photocatalytic destruction of dyes (methylene blue (MB⁺Cl⁻), tetrachlorofluoresceine (TCF)) and surface-active compound (tetradecylpyridinium chloride (TDP⁺-Cl⁻)) on TiO₂ in aqueous solution was investigated. The TDP⁺Cl⁻ and MB⁺Cl⁻ sorption on TiO₂ increases, TCF — decreases with pH increasing. The high rates of TDP⁺Cl⁻ and MB⁺Cl⁻ photocatalytic destruction were observed at low pH and for TCF the highest rate is at neutral pH. Anatase showed higher activity in water-ethanol solutions in compare with rutile. The ethanol addition can accelerate photoprocess (TDP⁺Cl⁻, MB⁺Cl⁻) and does not influence on the rate of TCF destruction.

1. *Stylidi M., Kondarides D., Verykios X.* // Appl. Catal. B: Environmental. -2003. -**40**. -P. 271—286.

2. *Arabatzis I.M., Stergiopoulos T., Bernard M.C. et al.* // Ibid. -2003. -**42**. -P. 187—201.
3. *Watson S., Beydoun D., Scott J., Amal R.* // J. Nanoparticle Research. -2004. -**6**. -P. 193—207.
4. *Semenikhin O.A., Kazarinov V.E., Jiang L. et al.* // Langmuir. -1999. -**11**, № 15. -P. 3731—3737.
5. *Шимановская В.В., Стрелко В.В., Торчун Н.М.* // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 12. -С. 1255—1257.
6. *Липсон Г., Ступл Г.* Интерпретация порошковых рентгенограмм. -М.: Мир, 1972.
7. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. -М.: Химия, 1984.
8. *Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Пер. с англ. под ред. Г. Парфита, К Рочестера.* -М.: Мир, 1986.
9. *Денисов Е.Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. -М.: Высш. шк., 1978.
10. *Bezrodna T., Puchkovska G., Shymanovska V. et al.* // J. Molec. Struc. -2004. -**700**. -P. 175—181.
11. *Макарова Е.Д., Белинская Ф.А.* // Ионный обмен и ионометрия. -Изд-во Ленинградского ун-та, 1976. -С. 3—43.
12. *Bezrodna T., Puchkovska G., Shymanovska V. et al.* // Appl. Surface Science. -2003. -**214**. -P. 222—231.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 23.02.2006

УДК 539.192 + 546.172.6:665.642

И.И. Захаров, И.В. Кравченко, В.И. Дышловой, О.И. Захарова

О ВОЗМОЖНОСТИ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО СВЯЗЫВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА ЕГО ОКИСЛАМИ

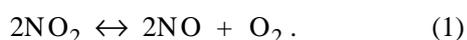
Неэмпирическим квантово-химическим методом функционала плотности DFT/B3LYP с использованием расширенного базиса 6-311++G(3df) показано, что термодинамически запрещенная реакция окисления молекулярного азота диоксидом азота в основном состоянии (²A₁) может проходить по бимолекулярному механизму взаимодействия через электронно-возбужденное состояние NO₂(²A''). На основе сопоставления рассчитанных и экспериментальных данных предложен автокаталитический механизм участия окислов азота в связывании N₂, в котором азотистая кислота HNO₂ является катализатором окислительного процесса. Продукты распада HNO₂ служат потенциальным источником электронно-возбужденного состояния диоксида азота •O-N=O (²A''), которое характеризуется наличием спин-активного атома кислорода, способного активировать тройную связь N≡N и осуществить реакцию окисления молекулярного азота.

Газообразная молекула •NO₂ в основном электронном состоянии характеризуется локализацией неспаренного электрона на атоме азота и точечной группой симметрии C_{2v}. Она является исходным реагентом в производстве азотной кислоты и представляет интерес как окислитель для трудноокисляемых веществ в газовой фазе. Молекула NO₂ имеет меньшее значение энергии диссоциа-

ции (NO+O), чем разлагающийся с трудом молекулярный кислород. Кроме того, для практического применения диоксид азота предпочтительнее озона или пероксида водорода, так как является стабильным соединением с более высоким температурным интервалом разложения. В процессе передачи атомарного кислорода NO₂ выполняет функцию, подобную гомогенному катализатору,

© И.И. Захаров, И.В. Кравченко, В.И. Дышловой, О.И. Захарова, 2007

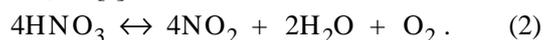
поскольку продукт его разложения NO даже при нормальных условиях быстро окисляется молекулярным кислородом до NO₂ и его можно снова вернуть в цикл окисления. Так, недавно установлено, что NO₂ является хорошим катализатором газофазного окисления метана [1]. Оксид азота •NO начинает заметно диссоциировать на атомы N и O только при температуре около 1700 К [2], поэтому использовать NO₂ как регенерируемый окислитель на практике возможно до этой температуры. Диоксид азота начинает разлагаться при 413 К и полностью заканчивает — при 893 К по суммарной реакции [3]:



Там же указано, что выше этой температуры под атмосферным давлением NO₂ существовать уже не может.

На основании приведенных значений пределов термостойкости следовало бы сделать заключение о невозможности применения NO₂ в качестве окислителя при температурах от 893 до 1700 К. Однако известно изобретение [4], согласно которому успешно проведено каталитическое окисление молекулярного азота до оксидов азота в парах азотной кислоты при температурах 758—1173 К.

Концентрированная азотная кислота разлагается уже при комнатной температуре по суммарной реакции [5]:

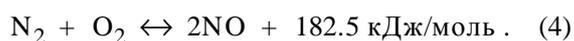


При интенсивном нагревании разложение HNO₃ проходит по суммарной реакции [5, 6]:



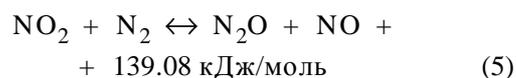
которая на 100 % завершается при 531—533 К. Экспериментальная энергия активации реакции (3) находится в пределах 134—155 кДж/моль [4]. Из реакций (2) и (3) видно, что NO₂ является продуктом разложения азотной кислоты при температурах значительно ниже температур синтеза, указанных в патенте [4].

Следовательно, NO₂ при температурах выше 893 К еще существует, но, по-видимому, с очень коротким временем жизни, которого, однако, вполне достаточно, чтобы взаимодействие в среде молекулярного азота при температурах 758—1173 К привело к 85 %-му приросту оксидов азота [4]. В этих условиях молекулярный кислород еще не диссоциирует на атомы. Лишь при $T \geq 1500$ К начинается (на ~0.1—0.2 %) протекать реакция [2]:



Таким образом, согласно работе [4], молеку-

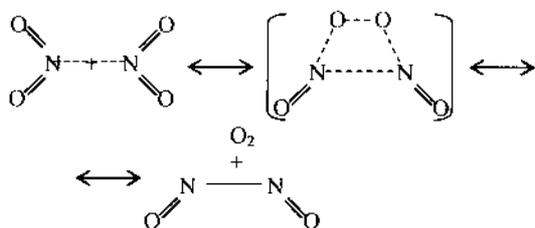
лярный азот окисляется азотной кислотой или продуктами ее распада, что позволило авторам сделать вывод о возможном отказе от использования аммиака в производстве азотной кислоты. Можно полагать, что такой метод фиксации азота, который осуществляется при температурах ниже, чем по реакции (4), предполагает участие в реакции окисления N₂ возбужденного состояния NO₂, так как эндотермическая реакция с участием основного состояния NO₂ (²A₁):



сопровождается уменьшением энтропии ($\Delta S_{298}^0 = -1.23$ Дж/(моль·К)) и является термодинамически запрещенной [7]. В качестве критерия возможности осуществления реакции обычно используют изменение энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$. Так, при значениях $\Delta_r G_{298}^0 < 0$ реакция возможна и протекает самопроизвольно, в интервале 0—40 кДж/моль осуществление реакции сомнительно, а при значениях $\Delta_r G_{298}^0 > 40$ кДж/моль реакция невозможна, однако могут помочь специальные условия ее проведения. Заметим, что участие катализатора в процессе не может сдвинуть химическое равновесие или снять термодинамический запрет.

В настоящее время, пользуясь разработанным более 50 лет назад методом связывания азота через аммиак, сотни заводов всех континентов вырабатывают из воздуха более 20 миллионов тонн связанного азота в год. Три четверти этого количества идет на производство азотных удобрений, но дефицит азота на посевных площадях земного шара составляет более 80 миллионов тонн в год. Азотная промышленность пока не в состоянии насытить почву данным элементом. Использование высоких температур и давлений, многостадийных процессов, сложного оборудования, дорогостоящих катализаторов и дефицитных материалов требует огромных капиталовложений. Поэтому во всем мире не прекращаются поиски новых, более эффективных и экономичных методов фиксации атмосферного азота, чему и посвящена настоящая работа.

Хорошо известно, что реакция (1) при $T \leq 413$ К характеризуется наличием димера (NO₂)₂ с одной стороны реакции [2] и наличием димера (NO)₂ — с другой стороны [8]. Она интересна тем, что при повышении температуры химический процесс не только не ускоряется, а даже несколько замедляется. При объяснении этой аномалии скорости можно исходить из того, что переходное состояние реакции включает в себя обе димерные структуры:

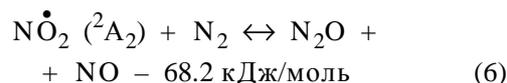


Упрощенно можно сказать, что движущей силой такого механизма реакции является наличие неспаренного электрона на атомах азота в молекулах $\bullet\text{NO}_2$ и $\bullet\text{NO}$, что содействует формированию связи N–N в ходе всего процесса.

В случае высоких температур, когда молекулы NO_2 находятся в преддиссоционном состоянии ($T \geq 893 \text{ K}$), можно предположить, что их электронное состояние будет соответствовать электронно-возбужденному состоянию. Ниже диссоционного предела, кроме основного (X^2A_1)-состояния, молекула NO_2 имеет три дублетных возбужденных состояния с различной симметрией электронных термов: 2B_2 , 2B_1 и 2A_2 [9]. Детальные квантово-химические расчеты электронной структуры и термодинамических параметров молекулы NO_2 с симметрией C_{2v} в различных электронных состояниях (2A_1 , 2B_2 , 2B_1 , 2A_2) и основного состояния молекул N_2 (${}^1\Sigma_g$), O_2 (${}^3\Sigma_g$) приведены в табл. 1. В квантово-химических расчетах использован неэмпирический метод молекулярных орбиталей (МО) в теории функционала плотности (DFT) с трехпараметрическим обменно-корреляционным функционалом B3LYP [10, 11]. Оптимизация геометрических параметров молекулярных структур проведена с использованием валентно-расщепленного базиса 6-311++G(3df), включающего две диффузные и четыре поляризационные орбитали для атомов кислорода и азота. Заряды атомов и атомные спиновые заселенности рассчитывались на основе анализа электронной плотности по Малликену. Все расчеты проводились с использованием квантово-химического программного комплекса GAUSSIAN-92 [12].

Результаты расчета молекулы диоксида азота показывают (табл. 1), что возбужденные состояния (термы 2B_2 и 2A_2) характеризуются локализацией неспаренного электрона на атомах кислорода NO_2 в отличие от основного состояния 2A_1 и возбужденного 2B_1 , в которых неспаренный электрон локализован преимущественно на атоме азота $\bullet\text{NO}_2$. Вследствие этого формирование активированного комплекса реакции бимолекулярного взаимодействия NO_2 с N_2 может происходить по механизму с участием кислорода как активного цен-

тра в NO_2 (термы 2B_2 и 2A_2). Именно при таком механизме реакции диоксид азота будет являться активным переносчиком кислорода на окисляемое вещество. Рассчитанные в данной работе термодинамические характеристики возбужденного состояния 2A_2 молекулы NO_2 с симметрией C_{2v} ($\Delta H_{298}^{\circ} = 241.5 \text{ кДж/моль}$, $S_{298}^{\circ} = 243.3 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$) приводят к выводу, что реакция



является термодинамически разрешенной и может протекать самопроизвольно ($\Delta_r G_{298}^{\circ} = -66.9 \text{ кДж/моль}$). В термодинамическом расчете реакции для N_2 , N_2O и NO использованы экспериментальные значения ΔH_{298}° и S_{298}° [7].

До недавнего времени не было экспериментальной информации по NO_2 (2A_2). Лишь в 1989 году появилось сообщение [13] о первом наблюдении этого состояния, которое не может быть получено прямым фотовозбуждением NO_2 из основного состояния 2A_1 , поскольку переход $A_1 \rightarrow A_2$ является запрещенным по симметрии [14]. Состояние 2A_2 лежит выше основного 2A_1 на 2.028 эВ (16360 см^{-1}) с учетом энергии нулевых колебаний [13]. Геометрические параметры NO_2 (2A_2), полученные на основе спектроскопического анализа, составляют: $r(\text{N}-\text{O}) = 1.339 \text{ \AA}$, $\angle\text{ONO} = 108.4^{\circ}$ [14].

Наиболее раннее теоретическое исследование NO_2 (2A_2) было проведено методом многоконfigurационного самосогласованного поля (МК ССП), согласно которому равновесные геометрические параметры NO_2 (2A_2) составляют: $r(\text{N}-\text{O}) \approx 1.27 \text{ \AA}$, $\angle\text{ONO} \approx 110^{\circ}$ [15]. Современные квантово-химические расчеты с расширенным базисом и почти полным учетом электронной корреляции полностью подтвердили эти результаты равновесной геометрии [16]. На основе этих расчетов авторы [16] пришли к выводу, что рассчитанное равновесное расстояние $r(\text{N}-\text{O}) \approx 1.27 \text{ \AA}$ для C_{2v} -симметричной структуры NO_2 (2A_2) не может быть согласовано с экспериментальным значением $r(\text{N}-\text{O}) = 1.339 \text{ \AA}$ в ходе дальнейшего уточнения квантово-химической теории. В расчетах колебательного спектра NO_2 (2A_2) показано, что C_{2v} -симметричная структура характеризуется наличием одной мнимой частоты, то есть является переходным состоянием для конверсии в C_s -структуру с неэквивалентными длинами связей $\text{O}=\text{N}-\text{O}$: $r(\text{N}-\text{O}_A) = 1.183 \text{ \AA}$, $r(\text{N}-\text{O}_B) = 1.513 \text{ \AA}$, $\angle\text{ONO} = 109.5^{\circ}$. Отмечено, что среднее расстояние N–O составляет 1.348 \AA , что хорошо соответствует эксперимен-

Т а б л и ц а 1

Данные квантово-химического DFT-расчета электронной структуры и термодинамических параметров молекулы NO₂ в различных электронных состояниях (²A₁, ²B₂, ²B₁, ²A₂) и основного состояния молекул N₂ (¹Σ_g), O₂ (³Σ_g)

Молекулярная система (электронное состояние)	B3LYP/6-311++G(3df)-расчет						
	Геометрические характеристики (Å, град.)	Зарядовые заселенности атомов (q _e)	Спиновые заселенности атомов (q _s)	Энергетические и термодинамические характеристики			
				Полная энергия (E _{total} , ат.ед.) и энергия нулевых колебаний (E ₀ , кДж/моль)	Δ _f H ^o ₂₉₈ , кДж/моль	S ^o ₂₉₈	C ^o _{p,298}
NO ₂ (² A ₁)	r(N–O) = 1.190 (1.193) ∠ONO = 134.5 (134.1)	q _e (N) = +0.63 q _e (O) = –0.315 μ = 0.346 Дб (0.316)	q _s (N) = 0.530 q _s (O) = 0.235	E _{total} = –205.155297 E ₀ = 23.1 (22.05)	26.6 ** (34.2)	239.7 (240.17)	36.8 (36.7)
NO ₂ (² B ₂)	r(N–O) = 1.254 ∠ONO = 101.85	q _e (N) = +0.37 q _e (O) = –0.185 μ = 0.439 Дб	q _s (N) = –0.05 q _s (O) = 0.525	E _{total} = –205.103336 E ₀ = 17.47	165.0 *** (130.7) *	244.0	40.16
NO ₂ (² B ₁)	r(N–O) = 1.195 ∠ONO = 179.90	q _e (N) = +0.730 q _e (O) = –0.365 μ = 0.001 Дб	q _s (N) = 0.60 q _s (O) = 0.20	E _{total} = –205.095764 E ₀ = 21.78	189.2 (188.6) *	192.12	39.4
NO ₂ (² A ₂)	r(N–O) = 1.2705 ∠ONO = 110.30	q _e (N) = +0.27 q _e (O) = –0.135 μ = 0.048 Дб	q _s (N) = –0.28 q _s (O) = 0.64	E _{total} = –205.072342 E ₀ = 12.6	241.5 (229.9) *	243.3	36.7
N ₂ (¹ Σ _g)	r(N–O) = 1.090 (1.097)	q _e (N) = +0.00	q _s (N) = 0.00	E _{total} = –109.567372 E ₀ = 14.63	0.0 (0.0)	191.35 (191.50)	29.10 (29.12)
O ₂ (³ Σ _g)	r(O–O) = 1.203 (1.207)	q _e (O) = +0.00	q _s (O) = 1.00	E _{total} = –150.379488 E ₀ = 9.84	0.0 (0.0)	204.90 (205.04)	29.28 (29.37)

* В скобках приведены значения из экспериментальных данных [7, 14, 16]; используя экспериментальные значения энергетического положения возбужденных состояний ²B₂ (1 эВ), ²B₁ (1.6 эВ), ²A₂ (2.03 эВ) относительно основного состояния NO₂ (²A₁) [14, 16], можно оценить их “экспериментальную” энтальпию образования Δ_fH^o₂₉₈, например: ΔH^o₂₉₈(²B₂) = 34.2 + 96.5 = 130.7 кДж/моль; ** теплота образования основного состояния NO₂ (²A₁) рассчитана относительно уровня O₂(³Σ_g) + 1/2N₂(¹Σ_g); *** теплоты образования возбужденных состояний NO₂ рассчитаны относительно основного состояния NO₂ (²A₁) с учетом энергии нулевых колебаний E₀, например: ΔH(²A₁) – ΔH(²B₂) = E_{total}(²A₁) + E₀(²A₁) – E_{total}(²B₂) – E₀(²B₂) = ΔE_{total} – ΔE₀ = 136.43 – 5.63 = 130.8 кДж/моль, тогда Δ_fH^o₂₉₈ для возбужденного состояния NO₂ (²B₂) будет равна: Δ_fH^o₂₉₈(²A₁) + 130.8 = 34.2 + 130.8 = 165.0 кДж/моль. Используемые соотношения энергетических единиц: 1 ат.ед. = 627.544 ккал; 1 ккал = 4.184 кДж; 1 эВ = 96.5 кДж/моль.

тально определенному значению в предположении о C_{2v}-симметрии NO₂ в возбужденном состоянии ²A₂ [14]. Было найдено, что C_s-структура лежит ниже по энергии на 8–16 кДж/моль, чем C_{2v}-симметричная структура. Все это привело авторов [16] к выводу, что реальная равновесная структура NO₂ в третьем возбужденном состоянии может действительно иметь C_s-симметрию и необходимо заново проанализировать результаты экспериментальных данных [14] с новой точки зрения.

Заметим, что все упомянутые выше исследования возбужденных состояний NO₂ (см. [16] и ссылки в ней) касались только геометрического

строения молекулы. Как указано выше и показано в табл. 1, возбужденные состояния для C_{2v}-симметричной структуры NO₂ характеризуются различной локализацией неспаренного электрона на атомах, что может являться индексом реакционной способности NO₂ в реакциях окисления. В связи с этим большой интерес представляет расчет электронной структуры NO₂ в третьем возбужденном состоянии с C_s-симметрией. Результаты такого расчета методом B3LYP/6-311++G(3df) в сравнении с C_{2v}-симметричной структурой NO₂ представлены в табл. 2.

Во-первых, следует отметить, что наши расчеты методом функционала плотности DFT/B3LYP

Т а б л и ц а 2

Расчет электронной структуры NO₂ методом V3LYP/6-311++G(3df)

Молекулярная система NO ₂	Симметрия C _{2v} , электронный терм ² A ₂	Симметрия C _s , электронный терм ² A''
E _{total}	-205.072342	-205.075049
r(N-O _A)	1.2705	1.1562 (1.339)*
r(N-O _B)	1.2705	1.5075 (1.339)
∠ONO	110.30	110.01 (108.4)
ω ₁	1331	1739
ω ₂	778	760
ω ₃	510i	379
q _e (N)	+0.27	+0.30
q _e (O _A)	-0.135	-0.10
q _e (O _B)	-0.135	-0.20
μ	0.048	0.828
q _s (N)	-0.28	-0.12
q _s (O _A)	+0.64	+0.14
q _s (O _B)	+0.64	+0.98
E ₀ , кДж/моль	12.6	17.2
S ⁰ ₂₉₈ , Дж/(моль·К)	242.9	254.1
C _{p,298} ⁰ , Дж/(моль·К)	36.7	42.7
T ₀ , эВ	2.50	2.12 (2.03)
ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	241.5	239.0 (229.9)

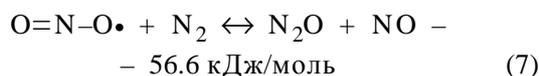
П р и м е ч а н и е. Полные энергии E_{total} (ат.ед.), геометрические параметры (Å, град.), гармонические колебательные частоты ω (см⁻¹), заряды атомов q_e, дипольные моменты μ (Дб), атомные спиновые заселенности q_s, энергии нулевых колебаний E₀, термодинамические характеристики ΔH⁰₂₉₈, S⁰₂₉₈, C_{p,298}⁰ для молекулы NO₂ в электронных возбужденных состояниях ²A₂ (симметрия C_{2v}) и ²A'' (симметрия C_s) приведены на основе расчета V3LYP/6-311++G(3df). Энергетическое положение T₀ (эВ) электронных термов ²A₂ и ²A'' рассчитано относительно основного состояния ²A₁ с учетом энергии нулевых колебаний. * В скобках приведены известные экспериментальные данные [13, 14]. Используя экспериментальные значения T₀ = 195.7 кДж/моль для NO₂ (²A'') и ΔH⁰₂₉₈ = 34.2 кДж/моль для основного состояния NO₂ (²A₁), можно оценить "экспериментальную" энタルпию образования возбужденного состояния NO₂ (²A''): ΔH⁰₂₉₈ = 34.2 + 195.7 = 229.9 кДж/моль.

в рамках расширенного базиса 6-311++G(3df) хорошо воспроизводят прецизионные расчеты возбужденных состояний NO₂, выполненные в работе [16]. Рассчитанные геометрические параметры практически совпадают. Так, рассчитанная нами равновесная структура C_s-симметрии: r(N-O_A) = 1.156 Å, r(N-O_B) = 1.508 Å, ∠ONO = 110.01° (табл. 2) хорошо согласуется с результатами [16]: r(N-O_A) = 1.183 Å, r(N-O_B) = 1.513 Å, ∠ONO =

109.5°. Расчет колебательных частот C_{2v}-симметричной структуры NO₂ в возбужденном состоянии ²A₂ действительно подтверждает результаты работы [16] о наличии одной мнимой частоты (ω₃ = 510i см⁻¹), тогда как структура C_s-симметрии не имеет мнимых частот, то есть характеризуется как устойчивое стационарное состояние. Рассчитанное методом V3LYP/6-311++G(3df) энергетическое положение электронного терма ²A'' составляет 2.12 эВ относительно основного состояния, что хорошо соответствует экспериментальному значению 2.03 эВ [13].

Особо следует обратить внимание на особенности электронной структуры NO₂ в возбужденном состоянии ²A'' (см. табл. 2). Неспаренный электрон целиком локализован (q_s=0.98) на атоме кислорода, имеющего с азотом очень слабую связь: r(N-O_B) = 1.508 Å. С нашей точки зрения, все это должно способствовать высокой реакционной способности возбужденного состояния диоксида азота •O-N=O(²A'') как переносчика атома кислорода в реакциях окисления.

Для детального исследования механизма реакции окисления



нами проведены расчеты V3LYP/6-311++G(3df) по установлению структуры переходного состояния реакции. Результаты расчета геометрической и электронной структуры реагентов, активированного комплекса и продуктов реакции (7) представлены в табл. 4. Анализ колебательных частот рассчитанной структуры переходного состояния (рис. 1) действительно указывает на наличие од-

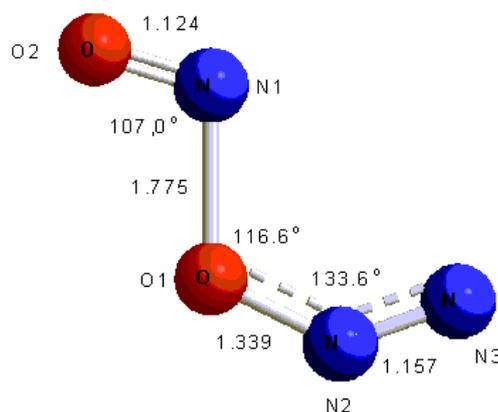


Рис. 1. Рассчитанная структура переходного состояния реакции NO₂ (²A'') + N₂ ↔ NO + N₂O (длины связей указаны в ангстремах, углы — в градусах).

Т а б л и ц а 3

Результаты ВЗLYP/6-311++G(3df) расчета основного синглетного $^1A'$ и триплетного $^3A''$ состояний азотистой кислоты Н-ОНО для полностью оптимизированной геометрии и для геометрии с длиной связи О-Н, равной 10 Å (с оптимизацией геометрии фрагмента NO₂)

Молекулярная система (электронное состояние)	ВЗLYP/6-311++G(3df) расчет			
	Геометрические характеристики (Å, град.)	Зарядовые (q_e) характеристики и дипольный момент (μ)	Спиновые (q_s) заселенности атомов	E_{total} ат.ед.
HONO ($^1A'$)	$r(\text{H-O1}) = 0.968$ (0.959)* $r(\text{N-O1}) = 1.426$ (1.442) $r(\text{N-O2}) = 1.163$ (1.169)*	$q_e(\text{H}) = +0.45$ $q_e(\text{O1}) = -0.56$ $q_e(\text{N}) = +0.33$ $q_e(\text{O2}) = -0.22$ $\mu = 2.04$ Дб	—	-205.78277
H---ONO** ($^1A'$)	$r(\text{H-O1}) = 10.0$ $r(\text{N-O1}) = 1.250$ $r(\text{N-O2}) = 1.250$ $\angle\text{ONO} = 101.85$	$q_e(\text{H}) = 0.0$ $q_e(\text{O1}) = -0.185$ $q_e(\text{N}) = +0.37$ $q_e(\text{O2}) = -0.185$ $\mu = 0.439$ Дб	$q_s(\text{H}) = -1.0$ $q_s(\text{O1}) = 0.526$ $q_s(\text{N}) = -0.052$ $q_s(\text{O2}) = 0.526$	-205.605574
HONO ($^3A''$)	$r(\text{H-O1}) = 0.968$ $r(\text{N-O1}) = 1.419$ $r(\text{N-O2}) = 1.218$	$q_e(\text{H}) = +0.48$ $q_e(\text{O1}) = -0.60$ $q_e(\text{N}) = +0.34$ $q_e(\text{O2}) = -0.22$ $\mu = 2.46$ Дб	$q_s(\text{H}) = 0.0$ $q_s(\text{O1}) = 0.23$ $q_s(\text{N}) = 1.00$ $q_s(\text{O2}) = 0.77$	-205.701272
H--ONO ($^3A''$)	$r(\text{H-O1}) = 10.0$ $r(\text{N-O1}) = 1.508$ $r(\text{N-O2}) = 1.156$ $\angle\text{ONO} = 110.01$	$q_e(\text{H}) = 0.0$ $q_e(\text{O1}) = -0.20$ $q_e(\text{N}) = +0.30$ $q_e(\text{O2}) = -0.10$ $\mu = 0.83$ Дб	$q_s(\text{H}) = 1.0$ $q_s(\text{O1}) = 0.98$ $q_s(\text{N}) = -0.12$ $q_s(\text{O2}) = 0.14$	-205.577308

* В скобках приведены значения из экспериментальных данных [7]; ** квантово-химическое "breaks symmetry" — решение для синглетного состояния $^1A'$ с распаренными спинами (среднее значение $\langle S^2 \rangle = 1$) на связи Н-О; рассчитанная методом ВЗLYP/6-311++G(3df) энергия атома водорода Н(2S) составляет: $E_{total} = -0.502257$ ат.ед.

ной мнимой частоты $\omega_1 = 413i \text{ см}^{-1}$. В термодинамическом расчете теплоты реакции ($\Delta_r H^{\circ}_{298} = -56.6$ кДж/моль) для NO₂ ($^2A''$), N₂, N₂O и NO нами были взяты экспериментальные значения [7, 13]. При использовании энергий, рассчитанных методом ВЗLYP/6-311++G(3df), тепловой эффект реакции (7) оценивается как $\Delta_r H^{\circ}_{298} = -71.5$ кДж/моль.

Электронная структура переходного состояния в бимолекулярной реакции взаимодействия возбужденного состояния диоксида азота O=N-O• с N₂, прежде всего, характеризуется локализацией неспаренного электрона на образующемся фрагменте O-N-N ($q_s = 0.7e$). Это подтверждает наши

представления о возможности активации молекулярного азота через спин-активный атом кислорода в O=N-O• ($^2A''$). Рассчитанная энергия активации реакции составляет 95.2 кДж/моль. Тепловой эффект реакции — от -56.6 до -71.5 кДж/моль.

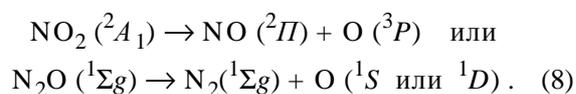
Таким образом, квантово-химическими методами исследования установлено, что термодинамически запрещенная реакция окисления молекулярного азота диоксидом азота в основном состоянии может проходить по бимолекулярному механизму взаимодействия с электронно-возбужденным состоянием NO₂ ($^2A''$). Такой механизм окисления характеризуется наличием в молекуле O=N-O• спин-активного атома кислорода, который способен активировать тройную связь N≡N.

Сопоставляя изложенные результаты расчетов с экспериментом [4], согласно которому успешно проведено окисление молекулярного азота до оксидов азота с помощью окислителя в виде кислородных соединений азота, можно заключить, что возможный механизм реакции окисления должен характеризоваться участием в нем электронно-возбужденных состояний продуктов распада азотной кислоты. Для выяснения возможных электронных состояний окислов азота в составе азотной и

азотистой кислот мы проведем детальное квантово-химическое исследование их электронной структуры методом ВЗLYP/6-311++G(3df).

При решении волнового уравнения Шредингера для электронов и ядер рассматриваемой молекулярной системы, как правило, ограничиваются адиабатическим приближением, когда электронные функции молекулярной системы параметрически зависят только от координат ядер. Это является обычным приближением для современных квантово-химических расчетов электронной структуры молекул, в которых не учитывается спин-орбитальное взаимодействие электронов, существенно

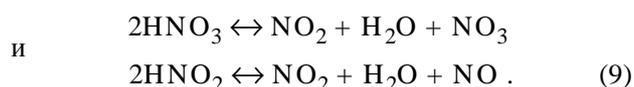
меньшее электростатического и обусловленное релятивистскими эффектами. Электронные функции молекулярной системы, параметрически зависящие только от координат ядер, называются адиабатическими электронными термами молекулярной системы. В системе координат ядер адиабатическая электронная энергия молекулярной системы может быть интерпретирована как потенциальная энергия ядер, которую обычно называют поверхностью потенциальной энергии. При движении ядер в адиабатическом приближении не индуцируются переходы между различными электронными состояниями в молекулярной системе. Поэтому в адиабатических реакциях поверхность потенциальной энергии соответствует одному и тому же электронному состоянию, которое соединяет электронные состояния (термы) исходных и конечных продуктов. Так, электронное состояние молекулы адиабатически коррелирует с электронными состояниями ее фрагментов при термической (спин-разрешенной) диссоциации, например:



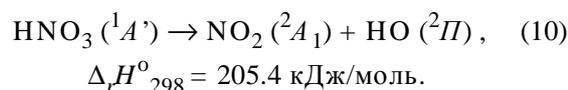
Отсюда следует, что кислород в молекуле диоксида азота NO_2 находится в основном (триплетном) состоянии, а в молекуле закиси азота N_2O — в возбужденном (синглетном) состоянии. Действительно, экспериментальная энергия активации процесса разложения N_2O ($E_a = 247$ кДж/моль [17]) существенно выше энергетического уровня для диссоциации на фрагменты N_2 ($^1\Sigma_g$) и O (3P) в основных состояниях ($\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 (^1\Sigma_g) + \text{O} (^3P)$, $\Delta_r H^\circ_{298} = 167$ кДж/моль). Тогда как энергия отрыва первого атома кислорода от NO_2 составляет 296.2 кДж/моль и она лишь немного ниже теплового эффекта реакции ($\text{NO}_2 (^2A_1) \rightarrow \text{NO} (^2\Pi) + \text{O} (^3P)$, $\Delta_r H^\circ_{298} = 305.2$ кДж/моль). Такое понижение энергии диссоциации связывают с явлением “преддиссоциации” [18].

Таким образом, потенциально N_2O содержит синглетный кислород, который может являться мощным и разносторонним окислителем, что и подтверждается современными исследованиями его реакционной способности [17].

Рассмотрим с этих позиций возможные электронные состояния диоксида азота NO_2 в составе азотной ($\text{HO}-\text{NO}_2$) и азотистой ($\text{H}-\text{ONO}$) кислот. Процесс разложения этих кислот можно записать в виде:

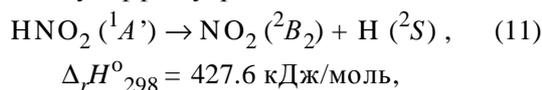


В составе азотной кислоты $\text{HO}-\text{NO}_2$ (симметрия C_s , основное состояние $^1A'$) формирование диоксида азота NO_2 происходит через отрыв гидроксильной группы от атома азота. При гомолитическом разрыве связи $\text{HO}-\text{NO}_2$ один неспаренный электрон будет локализован на атоме кислорода гидроксильной группы, а второй — на атоме азота NO_2 , что соответствует основным электронным состояниям фрагментов $\bullet\text{OH} (^2\Pi)$ и $\bullet\text{NO}_2 (^2A_1)$. При этом энергия разрываемой связи $\text{HO}-\text{NO}_2$ составляет ~ 230 кДж/моль, что соответствует тепловому эффекту реакции:



Другими словами, электронное состояние диоксида азота NO_2 при разложении азотной кислоты можно характеризовать как основное $\bullet\text{NO}_2 (^2A_1)$.

В составе азотистой кислоты $\text{H}-\text{ONO}$ (симметрия C_s , основное электронное состояние $^1A'$) формирование диоксида азота NO_2 происходит через разрыв связи $\text{H}-\text{O}$. При гомолитическом разрыве связи $\text{H}-\text{O}$ один неспаренный электрон будет локализован на атоме водорода, а второй — на атоме кислорода $\bullet\text{O}-\text{N}=\text{O}$, что должно соответствовать возбужденному состоянию диоксида азота. Энергия разрываемой связи $\text{O}-\text{H}$ составляет ~ 430 кДж/моль, что хорошо соответствует тепловому эффекту реакции:



при котором электронное состояние диоксида азота соответствует возбужденному состоянию $\text{NO}_2 (^2B_2)$ с экспериментальной теплотой образования $\Delta_r H^\circ_{298} (^2B_2) = 130.7$ кДж/моль (см. табл. 1). Чтобы проверить это соответствие, мы провели ВЗЛР/6-311++G(3df) расчеты основного состояния $^1A'$ азотистой кислоты $\text{H}-\text{ONO}$ для полностью оптимизированной геометрии и для геометрии с длиной связи $\text{H}-\text{O}$, равной 10 Å (с оптимизацией геометрии фрагмента NO_2). Как видно из табл. 3, квантово-химическое “breaks symmetry”-решение для синглетного состояния $^1A'$ азотистой кислоты с распаренными спинами (среднее значение $\langle S^2 \rangle = 1$) на связи $\text{H}-\text{O}$, равной 10 Å, полностью совпадает с состоянием молекулярной системы



в котором рассчитанное электронное ($q_s(\text{N}) = -0.050$, $q_s(\text{O}) = 0.525$) и геометрическое ($r(\text{N}-\text{O}) = 1.250$, $\angle \text{ONO} = 101.85^\circ$) состояние диоксида азота соответствует возбужденному состоянию $\text{NO}_2 (^2B_2)$.

Т а б л и ц а 4

Данные квантово-химического *DFT* расчета электронной структуры молекул NO_2 (${}^2A''$), N_2 (${}^1\Sigma_g$), NO (${}^2\Pi$), N_2O (${}^1\Sigma_g$) и переходного состояния (ПС) реакции NO_2 (${}^2A''$) + $\text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2\text{O}$

Молекулярная система (электронное состояние)	B3LYP/6-311++G(3df) расчет			
	Геометрические характеристики * (Å, град.)	Зарядовые заселенности атомов (q_e)	Спиновые заселенности атомов (q_s)	Энергетические характеристики
NO_2 (${}^2A''$)	$r(\text{N}-\text{O}1) = 1.5075$ $r(\text{N}-\text{O}2) = 1.1562$ $\angle \text{ONO} = 110.01$	$q_e(\text{N}) = +0.30$ $q_e(\text{O}1) = -0.20$ $q_e(\text{O}2) = -0.10$	$q_s(\text{N}) = -0.12$ $q_s(\text{O}1) = 0.98$ $q_s(\text{O}2) = 0.14$	$E_{\text{total}} = -205.075049$ ат.ед., $E_o = 17.2$ кДж/моль
+ N_2 (${}^1\Sigma_g$)	$r(\text{N}-\text{N}) = 1.090$ (1.097)	$q_e(\text{N}) = +0.00$	$q_s(\text{N}) = 0.00$	$E_{\text{total}} = -109.567372$ ат.ед., $E_o = 14.63$ кДж/моль
↓				
Переходный комплекс $\text{ON}-\text{O}-\text{NN}$ (${}^2A'$) (рис. 1)	$r(\text{N}1-\text{O}1) = 1.776$ $r(\text{N}1-\text{O}1) = 1.124$ $r(\text{O}1-\text{N}2) = 1.339$ $r(\text{N}2-\text{N}3) = 1.157$	$q_e(\text{O}1) = -0.30$ $q_e(\text{N}1) = +0.31$ $q_e(\text{O}2) = -0.03$ $q_e(\text{N}2) = +0.27$ $q_e(\text{N}3) = -0.25$	$q_s(\text{O}1) = -0.06$ $q_s(\text{N}1) = 0.20$ $q_s(\text{O}2) = 0.10$ $q_s(\text{N}2) = 0.19$ $q_s(\text{N}3) = 0.57$	$E_{\text{total}} = -314.606180$ ат.ед., E_a реакции NO_2 (${}^2A''$) + + $\text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2\text{O}$ составляет 95.2 кДж/моль
↓				
NO (${}^2\Pi$)	$r(\text{N}-\text{O}) = 1.145$ (1.151)	$q_e(\text{N}) = +0.09$ $q_e(\text{O}) = -0.09$	$q_s(\text{N}) = 0.72$ $q_s(\text{O}) = 0.28$	$E_{\text{total}} = -129.939903$ ат.ед., $E_o = 11,8$ кДж/моль
+ N_2O (${}^1\Sigma_g$)	$r(\text{N}1-\text{N}2) = 1.121$ (1.128) $r(\text{N}2-\text{O}) = 1.183$ (1.184)	$q_e(\text{N}1) = -0.25$ $q_e(\text{N}2) = +0.71$ $q_e(\text{O}) = -0.46$	$q_s(\text{N}1) = 0.0$ $q_s(\text{N}2) = 0.0$ $q_s(\text{O}) = 0.0$	$E_{\text{total}} = -184.733347$ ат.ед., $E_o = 29.4$ кДж/моль, ΔH_{298}^o реакции NO_2 (${}^2A''$) + + $\text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2\text{O}$ составляет -71.5 кДж/моль

* В скобках приведены экспериментальные значения равновесной геометрии.

Полная энергия (E_{total}) молекулярной системы $\text{H}(\downarrow) + \text{NO}_2(\uparrow)$ равна сумме энергий H (2S) + NO_2 (2B_2). Таким образом, полностью подтверждается вышеупомянутое предположение, что основное электронное состояние HNO_2 (${}^1A'$) при гомолитическом разрыве связи $\text{H}-\text{O}$ адиабатически коррелирует с продуктами распада NO_2 (2B_2) + H (2S), в которых диоксид азота находится в возбужденном электронном состоянии NO_2 (2B_2) (рис. 2).

Аналогично, рассматривая формирование диоксида азота NO_2 при разрыве связи $\text{H}-\text{O}$ триплетного состояния азотистой кислоты $\text{H}-\text{ONO}$ (${}^3A''$), мы приходим к выводу (табл. 3), что при гомолитическом разрыве связи $\text{H}-\text{O}$ электронное состояние HNO_2 (${}^3A''$) адиабатически коррелирует с продуктами распада NO_2 (${}^2A''$) + H (2S), в которых диоксид азота находится в возбужденном состоянии $\bullet\text{O}-\text{N}=\text{O}$. Неспаренный электрон в этом состоянии NO_2 (${}^2A''$) целиком локализован

($q_s=0.98$) на атоме кислорода, имеющего с азотом очень слабую связь: $r(\text{N}-\text{O}1) = 1.508$ Å (табл. 2 и 4).

Иными словами, мы приходим к выводу, что при разложении азотистой кислоты HNO_2 возможно образование возбужденного состояния диоксида азота NO_2 (${}^2A''$), которое способно активировать тройную связь $\text{N}\equiv\text{N}$ и осуществить реакцию окисления молекулярного азота. Однако в работе [4] в качестве кислородных соединений азота использовались пары азотной кислоты. Следует заметить, что растворение диоксида азота в воде всегда сопровождается образованием азотной и азотистой кислот [3]:



и реализуется реакция их взаимного превращения:



Следовательно, в работе [4] мы находим прак-

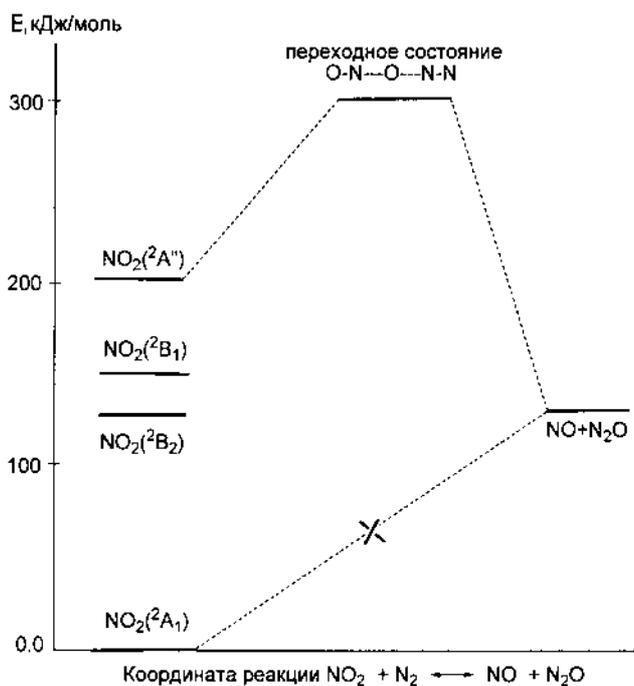
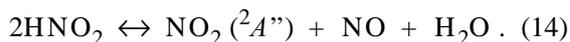


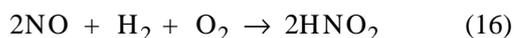
Рис. 2. Рассчитанная энергетическая диаграмма электронных состояний NO_2 относительно основного состояния 2A_1 и энергетический профиль реакции окисления N_2 с участием возбужденного состояния NO_2 (${}^2A''$).

тическое подтверждение наших представлений о термодинамической возможности окисления молекулярного азота его кислородными соединениями, полученными через разложение паров азотистой кислоты:



Рассчитанные термодинамические характеристики $\Delta_r H^\circ_{298} = +237.2$ кДж и $\Delta_r S^\circ_{298} = +155.2$ Дж/К этой реакции позволяют оценить температуру, которая соответствует химическому равновесию: $T_e = \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ = 1528$ К. Очевидно, что она близка к температуре 1173 К проведения эксперимента [4].

Заметим, что согласно [4] в процесс окисления молекулярного азота включался энергетический поток сжигания водорода в кислородной смеси ($\text{H}_2 + \text{O}_2$). Поэтому можно предположить автокаталитический механизм участия окислов азота в связывании N_2 :



$$(\Delta_r G^\circ_{298} = -124.5 \text{ кДж/моль}),$$

в котором азотистая кислота HNO_2 является катализатором окислительного процесса и потенциальным носителем электронно-возбужденного состояния диоксида азота NO_2 (${}^2A''$) по реакции (14). Такое возбужденное состояние $\text{O}=\text{N}-\text{O}\cdot$ характеризуется наличием спин-активного атома кислорода, способного активировать тройную связь $\text{N}\equiv\text{N}$ и осуществить реакцию окисления молекулярного азота. Важно отметить, что термодинамические характеристики $\Delta_r H^\circ_{298} = -340.4$ кДж и $\Delta_r S^\circ_{298} = -258.5$ Дж/К для реакции синтеза азотистой кислоты (16) указывают, что $T_e = 1317$ К очень близка к $T_e = 1528$ К реакции разложения азотистой кислоты (14). Это позволяет прогнозировать реальную возможность протекания процесса (17) при каталитическом участии азотистой кислоты.

РЕЗЮМЕ. Неэмпіричним квантово-хімічним методом функціонала щільності DFT/B3LYP з використанням розширеного базису 6-311++G(3df) показано, що реакція окиснення молекулярного азоту нітроген діоксидом, яка є термодинамічно забороненою в основному стані (2A_1), може проходити за бімолекулярним механізмом взаємодії через електронно-збуджений стан NO_2 (${}^2A''$). На основі порівняння розрахункових та експериментальних даних запропоновано автокаталітичний механізм участі окислів азоту у зв'язуванні N_2 , в якому азотиста кислота HNO_2 є катализатором окисного процесу. Продукти розпаду HNO_2 є потенційним джерелом електронно-збудженого стану нітроген діоксиду $\cdot\text{O}-\text{N}=\text{O}$ (${}^2A''$), який характеризується наявністю спин-активного атома окисгену, здатного активувати спотрійний зв'язок $\text{N}\equiv\text{N}$ та здійснити реакцію окиснення молекулярного азоту.

SUMMARY. By nonempirical quantum-chemical method of density functional theory DFT/B3LYP with use of the expanded basis 6-311++G(3df) it is shown, that thermodynamic forbidden oxidation reaction of molecular nitrogen by nitrogen dioxide in the ground state (2A_1) can pass via bimolecular mechanism of interaction with the (${}^2A''$) excited state of NO_2 . Based on a comparison of the calculated and experimental data it is offered the autocatalytic mechanism of participation of nitrogen oxides in dinitrogen fixation reaction when nitrous acid HNO_2 is the catalyst of oxidizing process. Products of separation HNO_2 serve as the potential contributor of the excited state of nitrogen dioxide $\cdot\text{O}-\text{N}=\text{O}$ (${}^2A''$) which is characterized by presence of the spin-active oxygen atom, capable to activate triple $\text{N}\equiv\text{N}$ bond and to carry out the oxidation reaction of molecular nitrogen.

1. Zhen Yan, Chao-Xian Xiao, Yuan Kou // Catal. Lett. -2003. -85, № 3-4. -P. 135-138.
2. Атрощенко В.И., Алексеев А.М., Засорин А.П. и др. Технология связанного азота. -Киев: Виш. шк., 1985.
3. Некрасов Б.В. Основы общей химии. -М.: Химия, 1965.

4. Пат. РФ 2156730 С1 МПК C01 В21/30. -Заявл. 27.01.2000.
5. Справочник азотчика. -М.: Химия, 1987.
6. Атрощенко В.И., Каргин С.И. Производство азотной кислоты. -М.: ГОСТИХИМЛИТ, 1962.
7. Jacox M.E. // J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 3. -1994 (updated data in NIST Chemistry Webbook - <http://webbook.nist.gov/chemistry/>).
8. Захаров И.И., Ануфриенко В.Ф., Захарова О.И. и др. // Журн. структур. химии. -2005. -**46**, № 2. -С. 221—227.
9. Ionov S.I., Davis H.F., Mikhaylichenko K. et al. // J. Chem. Phys. -1994. -**101**, № 6. -Р. 4809—4818.
10. Becke A.D. // Phys. Rev. -1988. -**A38**. -Р. 3098—3100.
11. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Ibid. -1988. -**B37**. -Р. 785—789.
12. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 92/DFT, Rev. G.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993.
13. Weaver A., Metz B., Bradforth S.E., Neumark D.M. // J. Chem. Phys. -1989. -**90**. -Р. 2070.
14. Aoki K., Hoshina K., Shibuya K. // Ibid. -1996. -**105**. -Р. 2228—2235.
15. Gillispie G.D., Kahn A.U., Walh A.C. et al. // Ibid. -1975. -**63**. -Р. 3425.
16. Crawford T.D., Stanton J.F., Schafer III H.F. // Ibid. -1997. -**107**. -Р. 2525—2528.
17. Леонтьев А.В., Фомичева О.А., Проскурина М.В., Зефирова Н.С. // Успехи химии. -2001. -**70**, № 2. -С. 107—121.
18. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. -М.: Изд-во. Московского ун-та, 1961.

Северодонецкий технологический институт Восточноукраинского национального университета им. В. Даля

Поступила 22.02.2006

УДК 541.183:543.42

В.В. Кутаров, В.П. Барышев, Б.М. Кац

НОВОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ИЗОТЕРМ ЛЕНГМЮРОВСКОЙ АДСОРБЦИИ С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИИ ГРЭХЕМА

Предложен новый аналитический метод описания изотерм ленгмюровской адсорбции на неоднородной поверхности при наличии или отсутствии взаимодействия адсорбированных молекул, а также в случае адсорбции на однородной поверхности при отсутствии взаимодействия адсорбированных молекул. Возможность применения предложенного метода проиллюстрирована на примерах описания экспериментальных изотерм адсорбции метана и пропана на активированном угле в широком интервале величин заполнения адсорбционной поверхности.

Несмотря на большие успехи в анализе экспериментальных данных по изотермам адсорбции на неоднородной поверхности, задача получения теоретически обоснованного и практически удобного уравнения изотермы в общем случае связана с большими трудностями [1, 2].

Получение уравнения изотермы адсорбции на энергетически неоднородной поверхности методами интегральных уравнений [3—5] в рамках как ленгмюровской, так и экспоненциальной модели приводит в общем случае к неаналитическому результату, практическое применение которого очень сложно. Хорошей альтернативой получения уравнения изотермы адсорбции на адсорбентах с неоднородной поверхностью является использование функций распределения [6], осмотической теории адсорбции [7] и теории случайных процессов [8]. Если при этом в качестве базовой используется модель Ленгмюра, то уравнение изотермы адсорбции на неоднородной поверхности

записывается в виде

$$a = a_m \frac{b(p)p}{1 + b(p)p}, \quad (1)$$

где a — величина адсорбции; a_m — емкость монослоя; $b(p)$ — локальная константа при равновесном давлении p .

Для практического применения уравнения (1) необходимо иметь концентрационную зависимость локальной константы равновесия $b(p)$, которую можно определить на основании функций распределения адсорбционной системы.

Попытки использования функций распределения для получения уравнений изотермы адсорбции первого типа по классификации IUPAC ранее уже предпринимались. Так, В.В. Серпинский [7] в предположении, что осмотический коэффициент адсорбционного раствора — величина постоянная, но не равная единице, получил следующее уравнение изотермы адсорбции:

© В.В. Кутаров, В.П. Барышев, Б.М. Кац, 2007