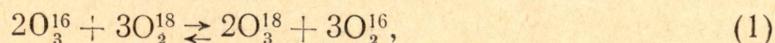


О ПРИРОДЕ ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА ПРИ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ ОЗОНА

В. Н. МЕЛЕНЕВСКИЙ, И. А. ТИХОМИРОВ

(Представлена научным семинаром физико-технического факультета)

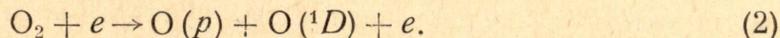
В работах [1, 2, 3, 4] было установлено, что при синтезе озона в электрическом разряде происходит обогащение озона тяжелым изотопом кислорода O^{18} и сделано предположение [1], что разделение изотопов кислорода происходит вследствие обмена между кислородом и озоном по реакции:



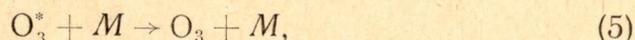
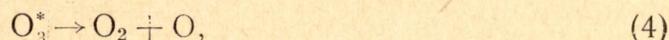
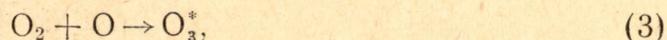
Однако, как видно из статистического расчета, проведенного в работе [5], опытный коэффициент разделения не совпадает с вычисленным для реакции (1), причем получающаяся зависимость оказалась отрицательной, а из опыта следует, что с увеличением температуры от $254^\circ K$ до $365^\circ K$ коэффициент разделения увеличивается с 1,03 до 1,14 соответственно. Это показывает, что наблюдаемый при электросинтезе общий изотопный эффект обусловлен не равновесными изотопными эффектами обменных реакций типа (1), а определяется, по всей вероятности, изотопными эффектами отдельных стадий образования и разложения озона, протекающих через разрыв старых и образование новых связей в молекулах кислорода и озона.

В данной статье приводится расчет общего коэффициента разделения для реакции образования озона из кислорода в электрическом разряде.

При расчете мы исходили из общепризнанной схемы механизма образования озона [6, 7], согласно которой первым актом образования озона является процесс диссоциации кислорода вследствие электронного удара на возбужденный и невозбужденный атомы:

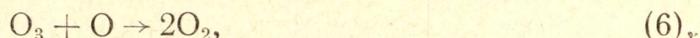


Возникшие в результате диссоциации атомы кислорода образуют озон аналогично схеме Линдемана по следующим реакциям:

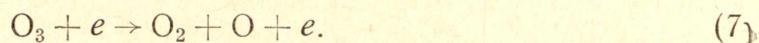


причем O_3^* означает возбужденную молекулу озона, а M — молекулу кислорода или стенку озонатора.

Разложение озона может иметь либо чисто термический характер



либо протекать через столкновение с электроном



Для вычисления кинетических изотопных эффектов отдельных стадий использовалась формула отношения констант скоростей двух изотопных веществ [8]:

$$\frac{\kappa_1}{\kappa_2} \cdot \frac{s_2}{s_1} \cdot \frac{s_1^+}{s_2^+} = \frac{\vartheta_{L(1)}^+}{\vartheta_{L(2)}^+} \cdot \left(1 - \sum^{3n^+-7} G(u_i^+) \Delta u_i^+ + \sum^{3n-6} G(u_i) \Delta u_i \right), \quad (8)$$

где индекс 1 относится к более тяжелому, а индекс 2 — к легкому изотопу, обозначены параметры переходного комплекса.

Исходные данные для расчета, как основные колебательные частоты изотопических молекул кислорода и озона, а также значения функции Бигеляйзена $G(u)$, были взяты из работ [5] и [9] соответственно. Поскольку сведения о конфигурации и силовых константах переходных комплексов реакции (2) — (7) отсутствуют, то в качестве упрощения мы пользовались приближением, что каждой отдельной элементарной реакции отвечает некоторый средний кинетический изотопный эффект

$$\alpha = \frac{\alpha_{\text{макс}} + \alpha_{\text{мин}}}{2}, \quad (9)$$

причем

$$\alpha_{\text{макс}} = \frac{\vartheta_{L(1)}^+}{\vartheta_{L(2)}^+} \cdot \left(1 + \sum^{3n-6} G(u_i) \Delta u_i \right) \quad (10)$$

отвечает максимальному кинетическому эффекту, т. е. переходному комплексу, содержащему атом изотопа в свободном состоянии и $\sum^{3n-7} G(u_i^+) \Delta u_i^+ = 0$, а

$$\alpha_{\text{мин}} = \frac{\vartheta_{L(1)}^+}{\vartheta_{L(2)}^+} \quad (11)$$

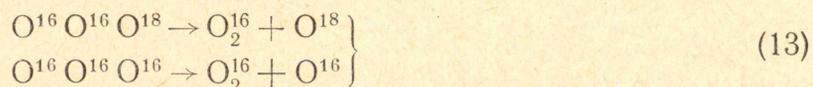
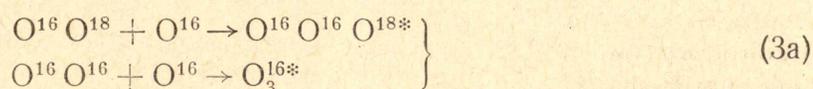
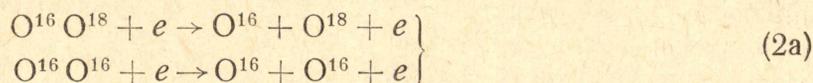
соответствует случаю $\sum^{3n^+-7} G(u_i^+) \Delta u_i^+ = \sum^{3n-6} G(u_i) \Delta u_i$, т. е. переходному комплексу, колебательная часть функции которого не изменяется.

Независимый от температуры множитель согласно работе [8] вычислялся по уравнению

$$\frac{\vartheta_{L(1)}^+}{\vartheta_{L(2)}^+} = \left(\frac{m_2^*}{m_1^*} \right)^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{\frac{1}{M_1'} + \frac{1}{M_1''}}{\frac{1}{M_2'} + \frac{1}{M_2''}} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (12)$$

где m^* обозначает приведенную массу двух осколков молекулы, соединенных связью, рвущейся в ходе реакции, m' и m'' — массы осколков,

Воспользовавшись вышеперечисленными уравнениями и литературными данными, можно рассчитать величину кинетических изотопных эффектов α_1 , α_2 , α_3 для следующих пар изотопных реакций:



Результаты расчетов сведены в табл. 1, в ней также приведены значения общего экспериментального коэффициента разделения, взятые из работы [1]. Надо отметить, что кинетические изотопные эффекты элементарных реакций (4), (6) и (7) принимались одинаковыми и равными изотопному эффекту реакции типа (13) вследствие отсутствия, как уже было упомянуто выше, сведений о переходных комплексах.

Таблица 1

Т°К	254	283	293	313	352	365
$\alpha_{\text{экс}}$	1,03	1,07	1,08	1,10	1,12	1,14
$\alpha_1\alpha_2$	0,938	0,949	0,951	0,953	0,956	0,957
α_3	0,924	0,927	0,931	0,935	0,940	0,941

Как видно из табл. 1, на первых двух стадиях (2) и (3) в молекулах озона будет преимущественно накапливаться легкий изотоп кислорода O^{16} , причем с увеличением температуры кинетический изотопный эффект уменьшается. В процессе термического распада и разложения вследствие электронного столкновения (по реакциям (4), (6) и (7) остаток озона будет обогащаться по тяжелому кислороду O^{18} . Суммарное разделение изотопов кислорода q в стадии разложение [8] можно выразить уравнением

$$q = (1 - x)^{\alpha_3 - 1}, \quad (14)$$

где x — степень превращения или для нашего случая степень разложения возбужденных молекул O_3^* сначала до стабильных, а затем последних при термическом распаде и электронном столкновении, т. е.

$$x = 1 - \frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_3^*]}, \quad (15)$$

причем [] обозначают стационарные концентрации. Величину x весьма затруднительно оценить теоретически, поскольку для этого надо знать макроскопические константы скоростей (2) — (7). Если представить общий коэффициент разделения для реакции синтеза озона как

$$\alpha = \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot q, \quad (16),$$

то из рис. 1 можно графически найти $\lg q$ и, зная, α_3 , определить $(1 - x)$.

Расчеты показывают, что в интервале температур от 254°К, до 365°К $(1 - x)$ изменяется от 0,13 до 0,07. Это вполне допустимо, если учесть, что с повышением температуры стационарная концентрация озона рез-

ко падает, поскольку суммарная константа разложения озона симбатна с температурой, а константа образования от температуры не зависит [6]. Таким образом, с увеличением температуры, несмотря на уменьшение кинетического изотопного эффекта α_3 , общее разделение q будет возрастать благодаря более быстрому уменьшению величины $(1-x)$. Разделение изотопов кислорода при чисто термическом разложении озона было исследовано в работе [10], в которой показано, что изменение концентрации O^{18} в неразложившемся остатке озона подчиняется уравнению Релея, аналогичному формуле (14).

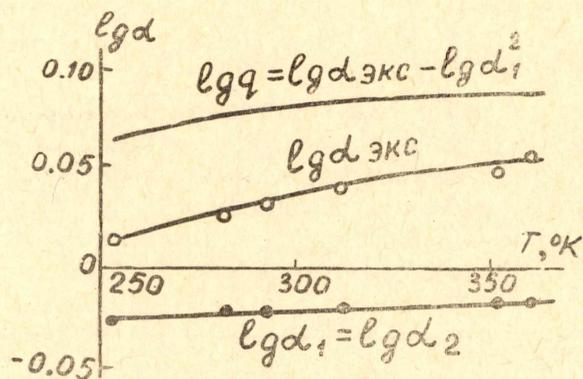


Рис. 1. Зависимость коэффициента разделения изотопов кислорода при электросинтезе озона от температуры.

O_3 в реакциях (4), (6) и (7). Данная модель объясняет опытную зависимость общего коэффициента разделения от температуры.

Выводы

На основании общепризнанной схемы образования озона в электрическом разряде проведен теоретический анализ разделения изотопов кислорода при озонировании. Показано, что контролирующей стадией в процессе разделения изотопов является разложение озона. Результаты работы находятся в удовлетворительном согласии с опытными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Семиохин, Г. М. Панченков, В. К. Коровкин и А. В. Борисов. ЖФХ. 33, 1933, 1959. ЖФХ, 35, 1648, 1961.
2. J. A. Semiochin, G. M. Panchenkov, V. K. Korovkin. Kernenergie. 4/5, 300, 1962.
3. M. Seurgne, F. Machient, P. Vernotte. Nature. 193, 775, 1962.
4. И. А. Тихомиров, В. Н. Меленевский. ЖФХ. 36, 895, 1962.
5. И. А. Семиохин, Г. М. Панченков и В. К. Коровкин. ЖФХ. 36, 2561, 1962.
6. Ю. В. Филиппов. Вестник МГУ. № 4, 180, 1959.
7. В. Г. Самойлович, Ю. В. Филиппов. ЖФХ, 36, 1420, 1962. ЖФХ. 36, 1887, 1962. ЖФХ. 37, 23, 1963.
8. Л. Меландер. Изотопные эффекты в скоростях реакций. Изд. МИР, М., 1964.
9. С. З. Рогинский. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. Изд. АН СССР, М., 1956.
10. И. А. Тихомиров, В. Н. Меленевский. Известия СО АН СССР. № 12, 131, 1962.