

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Н. КУРБАТОВ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДСОРБИРОВАННЫХ ПАРОВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 15 X 1948)

Диэлектрические свойства вещества в адсорбированном состоянии неоднократно привлекали внимание <sup>(1)</sup>. Настоящее исследование выполнялось одновременно с работой <sup>(1)</sup> и на других объектах. Экспериментальная часть работы состояла в одновременном измерении емкости конденсатора, содержащего адсорбент, и адсорбированного количества. Измерения с порошкообразными адсорбентами <sup>(1)</sup> оказались недостаточно воспроизводимыми, и поэтому нами была разработана описанная ниже конструкция адсорбционного конденсатора, состоящего из двух жестко смонтированных коаксиальных цилиндров, из которых внутренний образован стеклянной трубкой, плотно обмотанной тонкой никелевой проволокой, а внешний сделан из никелевой сетки. Емкость пустых конденсаторов составляла около 50  $\mu\text{F}$ . Пространство между цилиндрами заливалось золем кремневой кислоты, а образующийся гель превращался в аэрогель методом Кистлера. Одновременно изготовлялся цилиндрический образец для адсорбционных измерений. Аэрогель с плотностью 0,09—0,1 г/см<sup>3</sup> крепко сцеплялся с проволоками электродов и совершенно равномерно заполнял объем конденсатора.

Такой конденсатор монтировался в стеклянном баллоне и припаивался к установке, соединенной с адсорбционными весами с чувствительностью 3,89 мм/мг.

Емкость измерялась резонансным методом компенсации с помощью стабилизированного кварцем осциллятора с частотой 1 MHz.

Индикатором настройки являлся гальванометр в цепи сетки, который при резонансе не должен изменять своих показаний, когда включается и выключается дополнительный конденсатор с емкостью около 3  $\mu\text{F}$ . Эталоном конденсатором являлся тщательно выбранный конденсатор с пределами 10—50  $\mu\text{F}$ , снабженный верньером, исключаяющим возможность мертвого хода, и шкалой, позволяющей отсчитывать десятые доли градуса. Линейность шкалы была проверена по прецизионному конденсатору методом биений. Чувствительность всей схемы позволяла совершенно уверенно измерять изменение емкости на 0,05  $\mu\text{F}$ .

После откачки при 360° С конденсатор и весы помещались в общий термостат. Упругость пара в вакуумной системе устанавливалась низкотемпературным термостатом (от —100° С и выше).

По окончании серии опытов в адсорбционный конденсатор засасывался раствор едкой щелочи для удаления аэрогеля, после чего истинная емкость измерялась заполнением конденсатора чистым бензолом.

Изменение емкости при адсорбции паров ацетона и воды представлено на рис. 1 и 2. Соответствующие изотермы адсорбции представлены на рис. 3 и 4.

Обращает на себя внимание наличие двух линейных участков с разными угловыми коэффициентами. При адсорбции воды переход к капиллярной конденсации сопровождается искривлением графика.

Температурная зависимость практически отсутствует.

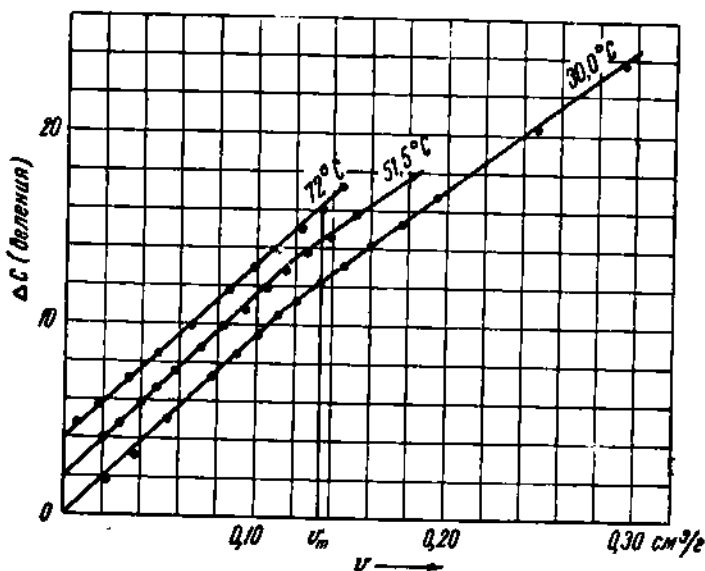


Рис. 1. Адсорбция ацетона аэрогелем. Начало координат смещено по оси  $\Delta C$ , чтобы избежать совпадения разных кривых

Применяя теорию полимолекулярной адсорбции, можно найти объем монослоя  $v_m$ , который отмечен на графиках.

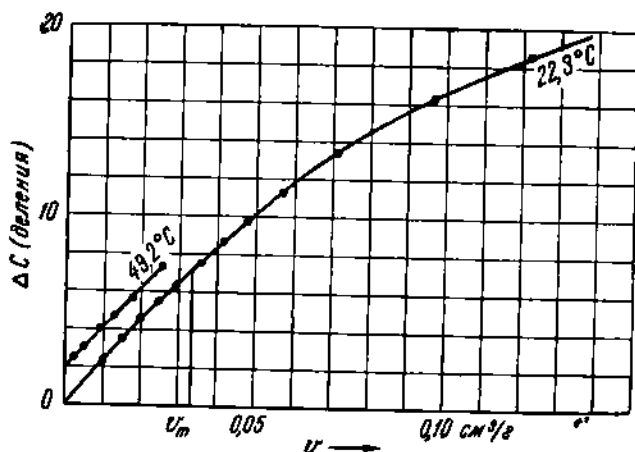


Рис. 2. Адсорбция воды аэрогелем. Начало координат смещено по оси  $\Delta C$ , чтобы избежать совпадения разных кривых

Очевидно, что точка излома соответствует началу образования второго слоя. Канадские авторы <sup>(1)</sup> получили аналогичные результаты для других систем. Весьма возможно, что нахождение точки излома на графике  $(\Delta C, v)$  может явиться новым методом определения поверхности.

Для аэрогеля удельная поверхность получается равной  $650 \text{ м}^2/\text{г}$ . Представляет интерес вычислить поляризацию адсорбата и сравнить ее с поляризацией жидкости и газа.

Допустим, что к рассматриваемой системе применимо уравнение Мосотти — Клаузиуса. Некоторым подтверждением этому является близкое совпадение поляризации плавленого кварца ( $130 \text{ см}^3$ ) и чистого аэрогеля ( $121 \text{ см}^3$ ).

Значения поляризации сведены в табл. 1.

Можно думать, что приведенные числа дают неверное представление о поляризации благодаря отклонению внутреннего поля от поля Лоренца и неприменимости уравнения Клаузиуса — Мосотти. Вместо последнего можно воспользоваться уравнением

$$\frac{\epsilon - 1}{(\epsilon - 1)\gamma + 3} \frac{M}{d} = P, \quad (1)$$

где  $\gamma = 1$  в случае поля Лоренца. Нетрудно убедиться, что поляризация адсорбата, вычисленная по этому уравнению, совпадает с поляризацией жидкости при неправдоподобно больших значениях  $\gamma$  (порядка 100). Таким образом, значения  $P$ , приведенные в табл. 1, могут быть реальны.

В связи с этим возникает вопрос, как совместить отсутствие температурной зависимости поляризации адсорбата со значениями ее, близкими к поляризации газа. Казалось бы, что отсутствие свободного вращения приводит к исчезновению ориентационной части поляризации.

Для исследования этого вопроса примем, что адсорбированный диполь  $\mu$  с моментом инерции  $J$  совершает малые колебания с частотой  $\omega$  около некоторого фиксированного направления, причем для разных диполей эти направления распределены беспорядочно. Производя усреднение по всем ориентациям диполя и адсорбирующей поверхности, можно получить формулу для ориентационной поляризации адсорбата:

$$P_\mu = \frac{4\pi}{9} \frac{N_0 \mu^2}{kT} \left( 1 - \frac{1}{4} \frac{B_1^2}{B_{1/2}^2} \right); \quad B_x = \int_0^\pi e^{-\beta^2 \sin^2 \theta} \sin 2\alpha d\theta; \quad \beta^2 = \frac{\omega^2 J}{2kT}. \quad (2)$$

Формула (2) отличается от соответствующей формулы Дебая множителем  $1 - \frac{1}{4} \left( \frac{B_1}{B_{1/2}} \right)^2$ , который нетрудно вычислить, считая, что

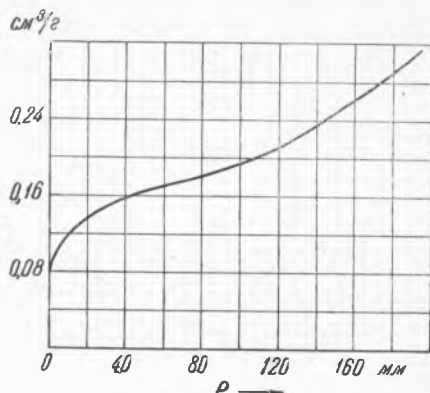


Рис. 3. Изотерма адсорбции ацетона аэрогелем при  $30^\circ \text{C}$

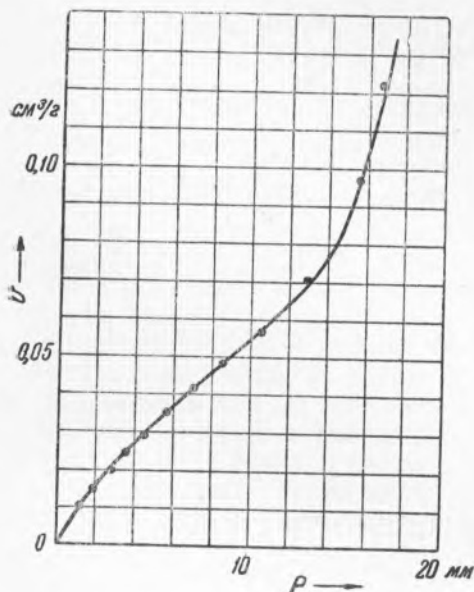


Рис. 4. Изотерма адсорбции воды аэрогелем при  $22,3^\circ \text{C}$

Таблица 1

| Вещество                  | $P$ , см <sup>3</sup> | Вещество                                     | $P$ , см <sup>3</sup> |
|---------------------------|-----------------------|----------------------------------------------|-----------------------|
| Ацетон монослой . . . . . | 138,5                 | Вода монослой . . . . .                      | 85                    |
| » второй слой . . . . .   | 101,5                 | » второй слой . . . . .                      | 64                    |
| » в растворах . . . . .   | 180                   | » капиллярно-конденсиро-<br>ванная . . . . . | 40                    |
| » жидкий . . . . .        | 66,5                  | » жидкая . . . . .                           | 17,3                  |
| » пар . . . . .           | 178                   | » пар . . . . .                              | 76,8                  |
| » упругая поляризация . . | 18,5                  | » упругая поляризация . .                    | 6,9                   |

$\beta^2 > 1$ , так как в этом случае можно распространить пределы интегрирования до бесконечности.

В результате вычисления получается:

$$\frac{B_1}{B_{1/a}} = e^{-3/4\beta^2} \frac{\int_0^{1/\beta} e^{x^2} dx}{\int_0^{1/2\beta} e^{x^2} dx} \approx 2 \left( 1 - \frac{1}{2\beta^2} \right); \quad P_\mu = \frac{8\pi}{9} \frac{N_0 \mu^2}{\omega^2 J}.$$

Весьма существенно, что температура в этой формуле исключилась (повышение температуры препятствует ориентации в поле, но зато увеличивает свободу вращения).

Полностью объяснить значения поляризации, приведенные в табл. 1, эта формула не может, так как при  $\mu = 2,8 D$ ,  $J = 10^{-38}$  г·см<sup>2</sup>,  $\omega = 10^{13}$  1/сек. для  $P_\mu$  получается значение порядка 10 см<sup>3</sup>.

Вероятно, поверхностные силы влияют и на упругую поляризацию молекулы, увеличивая ее.

Можно предполагать, что дальнейшее развитие исследований в этом направлении сможет дать новые сведения о природе адсорбционных сил.

Автор приносит благодарность акад. А. Н. Теренину и П. Е. Вальневу за советы и интерес к работе.

Физический институт  
Ленинградского государственного  
университета

Поступило  
31 VII 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> R. McIntosh, H. S. Johnson, N. Hollies and L. McLeod, Canadian J. of Research, **25**, 566 (1947). <sup>2</sup> В. В. Ширков, Курс основных радиотехнических измерений, 1940.