

УДК 541.183+543.54

СВЯЗЬ МЕЖДУ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПЛОЩАДКОЙ АДсорБАТА И КОНСТАНТОЙ ГЕНРИ ПРИ АДсорБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ

© 1994 г. А. М. Долгоносов

Представлено академиком Б.Ф. Мясоедовым 26.05.94 г.

Поступило 03.06.94 г.

Получено выражение геометрических и энергетических характеристик адсорбции через величину молекулярной площадки адсорбата, приводящее к возможности расчета константы Генри без использования принципа аддитивности атомных потенциалов. Рассмотрен пример расчета температурной зависимости константы Генри, где используется только один эмпирический параметр – величина молекулярной площадки адсорбата.

На основании известного молекулярно-статистического подхода для случая адсорбции квазижестких молекул константа Генри имеет вид [1, с. 76]

$$K_1 = (8\pi^2 S)^{-1} \times \int [\exp(-\Phi/kT) - 1] \sin\theta d\theta d\varphi d\psi dx dy dz, \quad (1)$$

где S – площадь поверхности адсорбента, k – константа Больцмана, Φ – потенциальная энергия молекулы адсорбата, x, y, z – координаты центра масс молекулы, θ, φ, ψ – эйлеровы углы, задающие расположение осей молекулы относительно системы координат. Для адсорбентов с математически однородной поверхностью потенциальное поле не зависит от координат x и y , описывающих поверхность адсорбента, т.е. зависит только от координаты z – расстояния от поверхности. Величина Φ , очевидно, зависит от эйлеровых углов (исключая угол φ поворота молекулы относительно оси z).

Определим положение равновесия молекулы как точку z_0 вблизи поверхности адсорбента, где сила, действующая на молекулу, равна нулю (потенциальная энергия имеет минимум). Если амплитуда колебаний молекулы возле точки равновесия мала, то справедливо следующее гармоническое приближение для зависимости $\Phi(z)$:

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской Академии наук, Москва

$$\Phi(z) = \Phi_0 + \Phi_0'' (z - z_0)^2 / 2,$$

где индексом 0 отмечены равновесные характеристики, Φ_0'' – вторая производная Φ по z в точке z_0 (положительная величина).

Особенностью функции $\Phi(z)$ является то, что в точке z_0 она не зависит от величины z_0 (свойство однородности нулевого порядка функции типа потенциала Леннарда–Джонса по аргументам z и z_0). Заменив производную по z на производную по $r = z/z_0$, найдем значение $\Phi_0'' : \Phi_0'' = (1/z_0^2)(d^2\Phi/dr^2)|_{r=1}$. Проинтегрируем (1) по z и перейдем к молярным характеристикам:

$$K_{1i} = A \rho_i \sqrt{-RT/U_i} \exp[-U_i/(RT)], \quad (2)$$

где $A = d\sqrt{2\pi/(mn)}$, d – постоянная кристаллической решетки адсорбента, m и n – показатели степеней потенциала типа Леннарда–Джонса [1, с. 98]; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; U_i – потенциальная энергия взаимодействия моля адсорбата с адсорбентом при равновесии; ρ_i – среднее равновесное расстояние молекулы от поверхности адсорбента в единицах d :

$$\rho_i = (4\pi d)^{-1} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} z_0(\theta, \psi) \sin\theta d\theta d\psi.$$

Конкретизируем определения углов: θ – угол между главной плоскостью молекулы и поверхностью адсорбента, ψ – угол поворота молекулы в ее главной плоскости относительно такого ее положения (одного из двух), когда ее диаметр параллелен поверхности адсорбента. Ясно, что $z_0(\theta, \psi)$ является периодической с периодом π функцией угла θ и с периодом 2π функцией угла ψ (предполагаем в общем случае, что молекула не обладает какой-либо симметрией) и может быть представлена (с точностью до const) как произведение двух независимых сомножителей:

$$z_0(\theta, \psi) = q(\theta)\rho(\psi) + \text{const}.$$

Из общих соображений следует, что функция $\rho(\psi)$ зависит только от геометрии (симметричности) молекулы, но всегда в точках $\pi/2$ и $3\pi/2$ имеет два экстремума, поэтому интеграл

$$P_i = 1/(2\pi) \int_0^{2\pi} \rho(\psi) d\psi$$

зависит не только от симметричности, но и от полярности молекулы. Функция $q(\theta)$ имеет два максимума в точках θ и $\pi-\theta$ и зависит от разности косинусов θ и θ_i , поэтому интеграл по θ можно аппроксимировать функцией от $\cos\theta_i$. Тогда для ρ_i получим

$$\rho_i = P_i Z(\cos\theta_i) + \text{const.}$$

Выразим далее ρ_i через размеры молекулы адсорбата. Равновесное расстояние молекулы от поверхности адсорбента, т.е. от плоскости, проходящей через ядра атомов поверхности адсорбента, вычисляют как сумму эффективного размера ячейки кристаллической решетки $d/2$ и ван-дер-ваальсового радиуса молекулы адсорбата [1 - 3]. Величину последнего можно найти, зная проекцию на поверхность адсорбента геометрического тела, характеризующего адсорбированную молекулу. Эта проекция представляет собой молекулярную площадку w_i (площадь поверхности адсорбента, приходящаяся на молекулу адсорбата в плотном монослое). Обозначим $F_i = \cos\theta_i/P_i$. Тогда для ρ_i имеем

$$\rho_i = 0.5 + \sqrt{w_i}/(F_i d). \quad (3)$$

В этом выражении важно иметь в виду, что для неполярных молекул величину F , согласно определению, оценочно можно принимать равной 1.

Таким образом, для квазижесткой молекулы произвольной формы в поле адсорбента с математически однородной поверхностью (в качестве примера такого адсорбента будем рассматривать графитированную термическую сажу (ГТС)) име-

ет место выражение (2) при условии, что ρ_i определяется выражением типа (3).

Для рассмотрения разных адсорбатов удобно ввести стандарт потенциальной энергии U_0 для некоторой выбранной системы (например, для равновесного взаимодействия атома $C(sp^3)$ с поверхностью кристалла графита) и определять величину потенциальной энергии молекулы как

$$U_i = Q_i U_0. \quad (4)$$

где Q_i - безразмерная величина, характеризующая молекулу i , названная нами по аналогии с электростатическим взаимодействием обобщенным зарядом (для приведенного выше примера выбора энергетического стандарта Q_i - количество углеродных атомов, по общей потенциальной энергии эквивалентных молекуле адсорбата).

Из свойства одномерности потенциального поля однородного адсорбента для группы адсорбированных, не связанных между собой молекул вытекает аддитивность величины Q_i (потенциальная энергия группы не взаимодействующих между собой молекул есть сумма потенциальных энергий молекул). Для плотно заполненного монослоя у поверхности графита результирующий обобщенный заряд является углеродным эквивалентом (в указанном выше смысле) монослоя. Из этого можно сделать предположение о постоянстве обобщенного заряда монослоя, величина которого не должна зависеть от природы молекул, входящих в монослой. Из определения (4) следует, что обобщенный заряд не зависит от температуры, поэтому константа монослоя должна определяться только свойствами адсорбента. Например, в частном случае монослоя, состоящего только из молекул одного сорта, произведение количества молекул в монослое на обобщенный заряд одной молекулы должно быть постоянной величиной, характеризующей удельную поверхность адсорбента. Иными словами, площадка поверхности адсорбента, приходящаяся на одну

Таблица 1. Значения констант уравнения (8), рассчитанные из экспериментальных данных [3], приведенных к выражению $\lg K_{1i} = B_i + A_i/T$

Молекула	$w_{\text{экс}}, \text{ \AA}^2$	$T_{\text{сред}}, \text{ K}$	B_i	A_i	$ aU_0 /2.3R, \text{ K/\AA}^2$	$a, \text{ \AA}^{-2}$
Метан, CH_4	16.4	145.6	-4.372	615.5	37.53	
Этан, C_2H_6	22.7	197.5	-4.384	904.6	39.85	
Этилен, C_2H_4	22.6	196.7	-4.382	854.7	37.82	
Бутан, C_4H_{10}	40	325.8	-4.514	1433.4	35.84	
n-Гексан, C_6H_{14}	51	400.7	-4.816	2003.5	39.28	
n-Гептан, C_7H_{16}	56	448.2	-4.995	2292.3	40.93	
Диэтиловый эфир, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	42	374.3	-4.671	1645.7	39.18	
Средние значения					38.63	

Примечание. При расчете констант использовали приближенные соотношения: $|aU_0|/(2.3R) = A_i/w_i$; $a = -4.6(B_i + 3.873)/w_i$.

Таблица 2. Сравнение рассчитанных по уравнению (8) и найденных экспериментально значений константы Генри для адсорбции ацетилена и *n*-бутана на ГТС

Температура, К	Значения константы Генри, K_1 , мкм	
	эксперимент*	расчет по (8)
Ацетилен		
164.8	2.97	2.78
167.8	2.37	2.28
170.7	2.01	1.90
173.0	1.66	1.65
175.7	1.43	1.40
179.5	1.13	1.13
183.5	0.89	0.90
187.0	0.73	0.75
191.0	0.58	0.62
193.7	0.51	0.54
196.1	0.46	0.48
199.0	0.39	0.42
<i>n</i> -Бутан		
295.7	2.13	2.83
325.2	0.79	0.98
331.2	0.66	0.81
333.0	0.60	0.76
340.2	0.49	0.61
350.9	0.38	0.45
356.0	0.33	0.39

* Данные любезно предоставлены автором книги [3] Н.Н. Авгуль.

молекулу, w_i , и обобщенный заряд этой молекулы, Q_i обозначают один и тот же физический параметр, только в разных единицах:

$$Q_i = aw_i, \quad a = \text{const.} \quad (5)$$

Вернемся к выражению (2) для константы Генри. В общем случае, если молекула способна к обратимой (упругой) деформации, разность полных энергий адсорбированной и свободной молекул при изотермических условиях будет отличаться от U_i на разность внутренних энергий ΔE_i этих молекул

$$\Delta E_i = \Delta C_{Vi} T, \quad (6)$$

где ΔC_{Vi} – разность удельных теплоемкостей при постоянном объеме для молекул адсорбата в адсорбированном и свободном состояниях. Итак, при описании адсорбции сложных молекул, способных к деформации в поле адсорбента, следует использовать выражение (2), где вместо U_i подставлено $U_i + \Delta E_i$.

Процедура экспериментального определения дифференциальной теплоемкости при адсорбции довольно сложна [4, с. 160] и дает ошибку, сравнимую с измеряемыми величинами [2, с. 151]. Погрешность на единицы R в оценке теплоемкости свойственна и теоретическим подходам к описанию двухфазных систем [5]. Наши расчеты показали, что параметр ΔC_{Vi} в области малых заполнений адсорбента хорошо аппроксимируется простым выражением (подставлено (5))

$$\Delta C_{Vi} = Q_i R / 2 = aw_i R / 2. \quad (7)$$

Связь (7) имеет простое объяснение. Закон равномерного распределения для теплоемкости выражается в виде [6]

$$\Delta C_V = \Delta(nl)R/2,$$

где n – число атомов в молекуле, l – число степеней свободы атома, за вычетом тех степеней свободы, которые относятся к молекуле в целом. В рассматриваемом случае количество избыточных степеней свободы адсорбированной молекулы, выражающихся в возможности упругой деформации квазижестких фрагментов в одномерном потенциальном поле, равно 1. Углеродный эквивалент Q_i наиболее точно аппроксимирует число атомов в молекуле.

В результате согласно (2) – (7) для константы Генри получено следующее выражение:

$$K_{1i} = A p_i \exp X_i / \sqrt{X_i} \quad (8)$$

где $X_i = -aw_i [U_0 / (RT) + 0.5]$.

Для получения значений параметров модели пользовались методом подгонки выражения (8) к экспериментальным значениям констант Генри, обширный материал по которым дан в Приложении книги [3]. При этом использовали приведенные там же значения молекулярных площадок для молекул углеводородов. Кроме того, постоянная A была найдена из данных о потенциальной функции типа потенциала Леннарда–Джонса и о постоянной решетки ГТС: $A = 1.344 \cdot 10^{-4}$ мкм (получена для $n = 10$, $m = 4$, $d = 0.336$ нм). В табл. 1 приведены значения констант a и U_0 , рассчитанные по данным [3], согласно формулам

$$\lg K_{1i} = B_i + A_i / T, \quad |aU_0| / (2.3R) = A_i / w_i; \\ a = -4.6(B_i + 3.873) / w_i.$$

Значения констант найдены с погрешностью не более 5–7%: $a = 0.10 \text{ \AA}^{-2}$, $U_0 / R = -870$ К. Величина a совпадает с обратной величиной площади элементарной ячейки кристаллической решетки графита, представляющей собой правильный шестиугольник с высотой d : $ad^2 = 2 / \sqrt{3}$ ($a = 0.105 \text{ \AA}^{-2}$). В табл. 2 дано сопоставление расчетных (по (8)) и экспериментальных значений констант Генри для молекул ацетилена и *n*-бутана. Расчет проведен

для $F = 1$ (предполагаем, что молекулы неполярные и линейные) и для $w = 21.0$ и 40 \AA^2 соответственно.

В заключение отметим, что найденная здесь связь между двумя определяемыми независимо друг от друга параметрами адсорбции – константой Генри и молекулярной площадкой адсорбата – является действенным фактором для построения теории, альтернативной распространенным сейчас подходам, использующим довольно сильное допущение об аддитивности атом-атомных потенциалов [7]. Материал на эту тему с расчетами для большого числа органических молекул готовится к публикации.

Автор признателен Н.Н. Авгуль и А.А. Лопаткину за предоставленные материалы и полезное обсуждение работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 270 с.
2. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
3. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
4. *Лопаткин А.А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
5. *Березин Г.И.* // ЖФХ. 1990. Т. 64. № 7. С. 1862.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Т. 5. С. 149.
7. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.