

## ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ НЕРАЗВЕТВЛЕННЫХ МОЛЕКУЛ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ИХ АДСОРБЦИЮ ОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

© 1998 г. А. М. Долгоносов

*Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва*

Поступила в редакцию 12.12.96 г.

В модель адсорбции на однородном адсорбенте, предложенную автором ранее, включен метод априорного расчета энергии взаимодействия молекул адсорбата с адсорбентом и рассмотрено влияние на адсорбцию формы молекул адсорбата. Найдены связи параметров адсорбции с формулой молекул алканов и двумя характеристиками адсорбента, позволяющие легко и с хорошей точностью для широкого диапазона температур рассчитывать константу Генри. Приведены расчеты характеристик адсорбции углеводородов на графите.

Для решения проблем физической химии (в частности, одной из наиболее изученных – адсорбции) очень важно изучение ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Существующие в этой области подходы в попытках априорного расчета характеристик адсорбции сталкивались либо с непреодолимой сложностью расчетов *ab initio*, либо с несовершенством приближений и моделей, основанных на принципе аддитивности атом-атомных потенциалов (ван-дер-ваальсового взаимодействия). Между тем очевидна порочность этого принципа для элементов жестких молекул, поскольку складывать потенциальную энергию во внешнем поле для связанных между собой объектов можно лишь тогда, когда энергия связи мала по сравнению со складываемыми величинами.

Наш подход в этой области [1] базируется на представлении о молекуле как о едином объекте в поле адсорбента, имеющем форму и структуру, причем вклады структурных элементов в единый потенциал молекулы суммируются по закону, отличному от аддитивного.

При описании взаимодействия адсорбированной молекулы с однородным адсорбентом введем следующие физические постулаты, определяющие геометрию такой системы.

1) Рассматриваются температуры достаточно высокие для того, чтобы период адсорбции молекулы был значительно меньше времени установления наиболее вероятного расположения молекулы относительно поверхности адсорбента (постулат предполагает существование таких условий; на практике обычно их диапазон широк и включает в себя область температур, наиболее часто используемую в адсорбции).

2) Плотность вероятности соударения с адсорбентом одинакова для любого участка выпуклой поверхности молекулы. Это положение уравнивает частоту столкновений с адсорбентом всех точек поверхности молекулы-эллипсоида. При учете короткодействующего характера ван-дер-ваальсовых сил оно может служить определением выпуклой части ван-дер-ваальсовой поверхности молекул.

Так как молекулы адсорбента влетают в зону взаимодействия с адсорбентом под случайными углами, то первый постулат позволяет рассматривать зависимость потенциальной энергии адсорбции молекулы от углов как неявную – через среднее расстояние адсорбированной молекулы от поверхности адсорбента, что существенно упрощает выражение для константы Генри. На этом основании в работе [1] получены выражения для константы Генри  $K_{1i}$  и среднего расстояния  $\rho_i d$  адсорбированной молекулы  $i$  от поверхности адсорбента через молекулярную площадку  $\omega_i$ :

$$K_{1i} = A\rho_i \exp X_i / X_i^{1/2}, \quad (1)$$

$$X_i = -a\omega_i [U_0/(RT) + 1/2] \quad (2)$$

$$\rho_i = 1/2 + \omega_i^{1/2} / (F_i d), \quad (3)$$

где  $A = d(2\pi/mn)^{1/2}$ ,  $d$  – постоянная кристаллической решетки адсорбента (для графита  $d = 3.36 \text{ \AA}$  – минимальное расстояние между атомами углерода, принадлежащими к разным атомным плоскостям [2]);  $m$  и  $n$  – показатели степеней потенциала типа Леннарда-Джонса (в расчетах мы принимали  $mn = 72$ );  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $U_0$  – стандарт потенциальной энергии для некоторой выбранной системы (для равновесного взаимодействия атома  $C(sp^3)$  с поверхностью графита  $U_0/R = -877 \text{ K}$ );  $a$  – констан-

Таблица 1. Обобщенные заряды молекул и частей молекул *n*-алканов, рассчитанные по формуле (8)

Молекула	Формула	$Q_i$	Молекула	Формула	$Q_i$
Метан	CH <sub>4</sub>	1.682	Пентан	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	4.757
Метил	CH <sub>3</sub>	1.522	Гексан	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	5.412
Этан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.559	Гептан	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	6.040
Этил	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2.421	Гептил	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	5.937
Пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3.344	Октан	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	6.648
Пропил	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	3.218	Октан (нежест)	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -CH <sub>3</sub>	7.459
Циклопропан	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3.090	Нонан	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	7.238
Бутан	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4.071	Декан	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	7.812

та, характеризующая стандартную систему (для приведенного примера  $a = 0.105 \text{ \AA}^{-2}$  [1];

$$F_i = \cos \theta_i / P_i, \quad (4)$$

$$P_i = (2\pi) \int_{-\pi}^{\pi} p_i(\xi) d\xi, \quad (5)$$

$\theta_i$  – равновесный угол между главным сечением молекулы и поверхностью адсорбента. Главное сечение – это максимальное по площади сечение тела, проведенное через центр масс. Из того факта, что при нулевой температуре, т.е. при устремлении к нулю частоты соударений молекулы с поверхностью адсорбента,  $\cos \theta_i = 1$ , следует физическое определение главного сечения молекулы: им является определенное при 0 К и проходящее через центр инерции адсорбированной молекулы сечение молекулы плоскостью, параллельной плоскости адсорбента. Оба определения совпадают для многих тел: эллипсоидов, вытянутых цилиндров и т.п.;  $\xi$  – угол поворота молекулы в ее главной плоскости,  $p_i(\xi)$  – функция, характеризующая асимметрию и полярность молекулы таким образом, что для неполярной молекулы с круговой симметрией в ее главной плоскости величина  $P_i = 1$ . Если функция  $p_i(\xi)$  удовлетворяет условиям Дирихле, что верно практически для любой молекулы, то  $P_i = p_{0i}$  ( $p_{0i}$  – свободный член в разложении  $p_i(\xi)$  в ряд Фурье). Следовательно, для неполярных молекул  $P_i = p_{0i} = 1$ .

Как следует из выражений (1)–(3), для расчета константы Генри необходимо уметь рассчитывать величины молекулярной площадки  $\omega_i$  и параметра  $F_i$ . Нами был рассмотрен способ расчета значений  $\omega_i$ , основанный на аддитивности “объемов” элементов жесткой молекулы, являющихся степенной функцией атомных потенциалов. Этот способ, формально напоминающий метод атом-атомных потенциалов, гораздо эффективнее его, так как использует только один параметр – отношение “объемов”  $\pi$ - и  $\sigma$ -электронов (причем в этой работе даже он не используется). Новый спо-

соб расчета ван-дер-ваальсовых характеристик молекул базируется на следующих выражениях:

$$Q_i = a\omega_i, \quad (6)$$

$$Q_i = (V_i/4)^{3/4}, \quad V_i = \sum_j V_j, \quad j = 1, 2, \dots, n_i, \quad (7)$$

где  $Q_i$  – обобщенный заряд молекулы [1];  $n_i$  – число атомов в молекуле  $i$ ; величина  $V_j$  представляет собой суммарный “объем” электронов, участвующих в связях данного атома, причем “объем”  $\pi$ -электрона равен 1.41, а “объем”  $\sigma$ -электрона равен единице. Так, для атома водорода  $V = 1$ , для атома кислорода  $V = 2.41$ , для атомов углерода:  $C(sp^3) - V = 4$ ,  $C(sp^2) - V = 4.41$ ,  $C(sp) - V = 4.82$ . Из формулы (7) для жестких молекул и частей алканов следует удобное выражение:

$$Q_{\text{алк}} = (N_C + N_H/4)^{3/4}, \quad (8)$$

где  $N_C$  – число атомов углерода,  $N_H$  – число атомов водорода (см. табл. 1).

Вычисление молекулярной площадки  $\omega_i$  проводят по формуле (6), куда поставляют значение обобщенного заряда  $Q_i$ , рассчитываемое для жестких молекул (или фрагментов) – по формуле (7); для нежестких молекул, состоящих из жестких фрагментов, связанных между собой нежесткими связями – как сумма обобщенных зарядов всех жестких фрагментов. Принцип разбиения молекулы на жесткие фрагменты связан с рассмотрением барьеров вращения по связям молекулы и их сравнением с внутренней энергией молекулы. Эта процедура достаточно детерминирована, однако ее подробное обсуждение выходит за рамки настоящего сообщения.

Рассмотрим способ расчета параметра  $F_i$ , определяемого выражениями (4), (5). Как было показано выше, для неполярных молекул  $P_i = 1$ , т.е.

$$F_i = \cos \theta_i. \quad (4')$$

Выразим равновесную характеристику наклона главной плоскости молекулы по отношению к

плоскости адсорбента,  $\cos \theta_i$ , через параметры структуры молекулы. Для простоты изложения рассмотрим молекулу в виде однородного эллипсоида с осями  $a \leq b \leq c$ . Ее сечение главной плоскостью ограничено эллипсом с осями  $b$  и  $c$ , и в произвольный момент времени  $t$  наклонено к поверхности адсорбента под углом  $\theta$ . Найдем значение  $\cos \theta_i$ , интегрируя по поверхности эллипсоида ( $S_e$ ) значение модуля косинуса угла  $\theta$  (отсутствие весового множителя – результат применения второго постулата, сформулированного в начале работы). Так как проекция на главную плоскость малой площади эллипсоида, взятой в месте его касания с поверхностью адсорбента, осуществляется под углом  $\theta$ , то нетрудно показать, что искомый интеграл равен удвоенному значению площади главного сечения ( $\Phi$ ). Поэтому

$$\cos \theta_i = (1/S_e) \int \cos \theta |dS| = 2\Phi/S_e \quad (9)$$

Очевидно, что выражение (9) имеет отношение не только к эллипсоиду, но и к любому телу, выпуклая часть поверхности которого определяется вторым постулатом. Согласно определению, главное сечение – максимальное по площади сечение тела. Поэтому и величина  $2\Phi/S_e$  максимальна для тела, соответствующего молекуле. Среди эллипсоидов минимальное значение имеет шар:  $2\Phi/S_e = 1/2$ , а максимальное значение, равное единице имеет двухсторонняя эллиптическая площадка (для которой  $a = +0$ ). Для узкого цилиндра величина  $2\Phi/S_e$  составляет  $2/\pi$ . Такое же значение среднего косинуса ( $2/\pi$ ) имеет тонкий тор (при расчете следует брать отношение  $\Phi$  к  $S_e/2$  вследствие недоступности его внутренней части для соударений с адсорбентом).

Итак, параметр  $F_i = 2\Phi/S_e$  характеризует форму геометрического тела и может быть назван стерическим фактором молекулы. Несмотря на простоту выражения (9), для того чтобы воспользоваться им для практических расчетов, нужны надежные и точные способы “обволакивания” молекул моделями, заполняющими пространство, учитывающими неоднородность молекул и соответствующих им модельных тел в динамическом отношении. Например, известно, что молекула бензола аппроксимируется тором, следовательно стерический фактор бензола близок к  $2/\pi$ . Однако в других случаях стереометрия молекул не всегда столь очевидна.

**Жесткая ломаная молекула.** Рассмотрим пространственный случай, когда молекулу можно представить в виде линейной цепи из одинаковых звеньев с фиксированными углами: валентными и внутреннего вращения. Последние получаются при традиционном рассмотрении возможных конформаций молекулы для достаточно низких

температур, при которых барьеры внутреннего вращения не преодолеваются. Взяв большое число таких молекул, получим, что различные конформации распределены по больцмановскому закону. Все наиболее часто повторяющиеся (“разрешенные”) конформации можно представить как элементы одной фигуры, получающейся из произвольной конформации путем разрешенных поворотов вокруг каждой из связей (так называемое заторможенное вращение), при закреплении молекулы по одной из связей (например, первой). Тело, ограниченное поверхностью, на которой лежат концевые связи конформеров, является тем объектом, который отражает распределение и стерический фактор конформаций жесткой ломаной молекулы. Пусть  $0$  – начальный сегмент цепи, являющийся общим для всех конформаций молекулы. Концевой сегмент некоторого конформера образует угол  $\theta$  с сегментом  $0$ . Известно свойство мультипликативности [3] для среднего косинуса этого угла при условии равенства нулю среднего косинуса угла внутреннего вращения (приблизительно выполняется для алканов [4]):

$$\langle \cos \theta \rangle = \exp(-s/c),$$

где  $s$  – длина цепи от конца сегмента  $0$  (для которого косинус тождественно равен единице);  $c$  – так называемая персистентная длина цепи – средняя длина недеформируемого элемента молекулы, т.е. длина связи  $c_0$ , умноженная на некоторую константу  $k$ , которую можно определить из свойств элементов цепи. Число  $s/c_0$  равно числу сегментов цепи без единицы, т.е. числу изломов молекулы:  $z = s/c_0$ . Как уже отмечалось при выводе уравнения (9), величина  $F_i$ , с учетом усреднения по углу  $\xi$  и второго постулата, равна величине среднего по модулю косинуса угла между элементом поверхности (т.е. концевым сегментом соответствующего конформера) и главной плоскостью тела (в которой лежит первый сегмент), следовательно

$$F_i = \exp(-z_i/k), \quad (10)$$

где  $z_i$  – число изломов жесткой ломаной молекулы. Число изломов для замкнутой (циклической) молекулы равно числу сегментов, однако набор ее конформаций эквивалентен набору конформаций линейной молекулы с вдвое меньшим числом сегментов. Поэтому для молекулы с общим числом изломов  $r_i$ , содержащей циклы с общим числом сегментов  $r_c$ , число  $z_i$  находим по формуле

$$z_i = r_i - r_c/2.$$

Из выражения (10) следует, что если для достаточно больших частей  $a$  и  $b$  жесткой ломаной молекулы  $ab$  известны их индивидуальные характеристики  $F_a$  и  $F_b$ , то, учитывая исключение двух

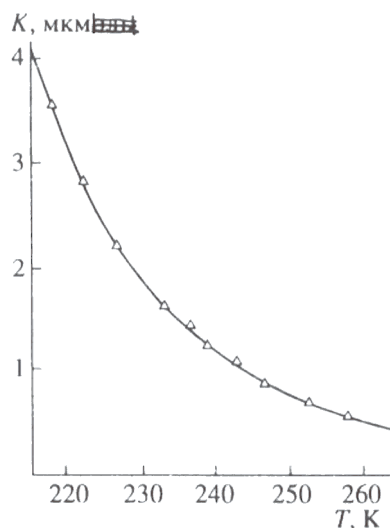


Рис. 1. График зависимости константы Генри от температуры для адсорбции циклопропана на графите. Сплошная линия – теоретический расчет по формулам (1)–(4'), (8) и (14), точки – экспериментальные данные [5, 6].

изломов при разбиении молекулы по числу звеньев, получим

$$F_{ab} = F_a F_b \exp(-2/k). \quad (11)$$

Выражение (11) имеет асимптотический характер. Если же части молекулы малы, то следует усреднить произведения их стерических факторов по всем конформациям (числом  $N$ ) – подобно тому, как поступают при определении гриновской функции макромолекулы [3]:

$$F_i = N^{-1} \sum (F_1, \dots, F_n). \quad (11')$$

Модель жестких ломаных молекул не эффективна в двух случаях: в случае коротких молекул, длина которых меньше персистентной длины, и в случае нежестких молекул, для которых величина персистентной длины является переменной. Оба эти случая, однако, могут быть выведены из первых принципов.

**Короткая молекула.** Принцип равной вероятности столкновения с адсорбентом для любого уча-

Таблица 2. Стерические факторы коротких молекул и частей алканов, рассчитанные по формуле (14)

Молекула	Формула	$F_i$	Молекула	Формула	$F_i$
Метан	$\text{CH}_4$	0.748	Этилен	$\text{C}_2\text{H}_4$	0.817
Метил	$\text{CH}_3$	0.690	Пропан	$\text{C}_3\text{H}_8$	1.012
Метилен	$\text{CH}_2$	0.630	Пропил	$\text{C}_3\text{H}_7$	0.982
Этан	$\text{C}_2\text{H}_6$	0.895	Пропилен	$\text{C}_3\text{H}_6$	0.951
Этил	$\text{C}_2\text{H}_5$	0.857	Циклопропан	$\text{C}_3\text{H}_6$	0.951

стка выпуклой поверхности молекулы (т.е. второй постулат) в случае коротких молекул эквивалентен принципу динамического подобия адсорбции малых частиц: среднее расстояние частицы от поверхности адсорбента зависит от характеристик только этой частицы. Иными словами, уравнение (3) имеет место не только для всей молекулы, но и для ее частей (атомов  $j$ )

$$\rho_j = 1/2 + \omega_j^{1/2} / (F_j d). \quad (3')$$

Действительно, если бы величина  $\rho_j$  зависела от характеристик еще какого-то атома той же молекулы, то аналогичным образом зависела бы и частота столкновений атома  $j$ : пусть новая  $\rho_j'$  меньше, чем  $\rho_j$  из (3'), следовательно атом  $j$  чаще попадает в зону отталкивания, чем другой атом, благодаря которому это происходит.

Координата центра инерции молекулы  $i$  определяется выражением

$$\rho_i = \sum \mu_j \rho_j, \quad \sum \mu_j = 1, \quad (12)$$

где  $\mu_j$  – отношение массы атома к массе молекулы. Подставив выражения (3'), (6), (7) и (12) в уравнение (3), найдем

$$F_i = (\sum Q_j^{4/3})^{3/8} / (\sum \mu_j Q_j^{1/2} / F_j). \quad (13)$$

Рассмотрение масс элементов молекулы отражает динамическую сторону адсорбции. Большой вклад в выражение (13) массивных атомов оправдывает рассмотрение в модели жесткой ломаной только остова молекулы, состоящего из массивных атомов.

Рассмотрим для алканов простую и достаточно очевидную “шароигловую” модель, в которой молекула представляется набором шаров ( $F = 1/2$ ), по массе ( $m = 12$ ) и электронному “объему” ( $V = 4$ ) соответствующих атомам  $\text{C}(sp^3)$ , и набором игл ( $F = 2/\pi$ ), соответствующих связям ( $m = 0$ ) и атомам водорода ( $m = 1, V = 1$ ). Для этих значений из уравнения (13) следует удобная формула

$$F_i = 0.637(N_H + 12N_C) \times (N_H + 4N_C)^{3/8} / (N_H + 25.71N_C), \quad (14)$$

где  $N_H$  и  $N_C$  – соответственно числа атомов водорода и углерода (табл. 2). Подчеркнем, что уравнение (3') предполагает равенство вероятностей столкновения с адсорбентом для всех атомов молекулы. Для простых молекул типа метана, этана, пропана это условие, очевидно, не противоречит второму постулату. В качестве примера, демонстрирующего точность предсказаний модели, на рис. 1 приведено уравнение теоретического расчета зависимости константы Генри от температуры по уравнениям (1)–(4'), (8), (14) с экспери-

ментальными результатами [5, 6] для адсорбции циклопропана на графите.

Согласно уравнению (9), для жесткой молекулы  $F_i \leq 1$ . В тех случаях, когда, в соответствии с (13), это условие нарушается, необходимо отказаться от принципа тождественности динамических условий для всех элементов молекулы. Причиной нарушения этого принципа для линейных молекул является влияние объемных неидеальностей формы молекулы (изломов) на распределение по интенсивности столкновений ее атомов с поверхностью адсорбента. Рассматривая различные конформации молекулы, приходим к описанной выше модели жесткой ломаной. Например, при подстановке в формулу (14) данных молекулы *n*-бутана  $N_H = 10$  и  $N_C = 4$ , получим  $F_i = 1.111$ , что противоречит неравенству  $F_i \leq 1$ . Воспользуемся моделью жестких ломаных для определения стерического фактора *n*-бутана. Из выражения (11') следует, что стерический фактор *n*-бутана равен полусумме квадрата стерического фактора этила и произведения стерических факторов пропила и метила (см. табл. 2):

$$F_{nC_4} = (F_{Et}^2 + F_{Me}F_{Pr})/2 = \\ = (0.857^2 + 0.690 \times 0.982)/2 = 0.706.$$

Подставив полученное значение  $F_{nC_4}$  и  $z = 2$  в формулу (10), найдем константу *k*, связывающую персистентную длину с длиной простой СС-связи:  $k = -2/\ln 0.706 = 5.74$ . Обратим внимание на игру чисел: с большой точностью  $k = 4/\ln 2 = 5.77$ , т.е. вместо (10) для алканов получаем простое соотношение (табл. 3):

$$F_i = 2^{-z_i/4}. \quad (10')$$

**Нежесткая молекула.** Для нежестких молекул, состоящих из нескольких жестких фрагментов, можно вывести выражение для связи стерического фактора молекулы ( $F_{is}$ ) со стерическими факторами ее фрагментов. Для этого подставим выражения (3), (6), (12) в уравнение для обобщенного заряда нежесткой молекулы *i*:  $Q_{is} = \sum Q_j$  (здесь *j* – индекс жестких фрагментов). В результате получим (табл. 4)

$$F_{is} = (\sum Q_j)^{1/2} / (\sum \mu_j(Q_j)^{1/2} / F_j). \quad (15)$$

Отличительной особенностью стерического фактора нежестких молекул является то, что в общем случае он не может быть охарактеризован косинусом какого-либо одного угла. В связи с этим верхняя граница для этой величины уже не равна единице, а, согласно (15), составляет квадратный корень из числа фрагментов. Существует еще одна причина роста значения стерического фактора нежесткой молекулы. Энергия, затрачи-

Таблица 3. Стерические факторы жестких ломаных молекул ( $z_i$  – число изломов) алканов, рассчитанные по формуле (10')

Молекула	$z_i$	$F_i$	Молекула	$z_i$	$F_i$
Бутан	2	0.707	Октан	6	0.354
Пентан	3	0.595	Нонан	7	0.297
Гексан	4	0.500	Декан	8	0.250
Гептан	5	0.420			

Таблица 4. Стерические факторы нежестких молекул алканов, рассчитанные по формуле (15)

Молекула	Фрагменты	$F_{is}$	Молекула	Фрагменты	$F_{is}$
Гептан	С1–С6	1.174	Нонан	С3–С6	1.362
Октан	С1–С7	1.162	Декан	С1–С9	1.141
Октан	С2–С6	1.275	Декан	С2–С8	1.244
Нонан	С1–С8	1.151	Декан	С3–С7	1.344
Нонан	С2–С7	1.259	Декан	С4–С6	1.398

ваемая на преодоление барьера вращения, есть разность между полной энергией адсорбированной молекулы (постоянной величиной в заданных условиях) и потенциальной энергией, зависящей от расстояния от адсорбента. Следовательно, точка нарушения жесткости молекулы, соответствующая максимуму колебательно-вращательной энергии, располагается преимущественно в непосредственной близости от адсорбента (крат-

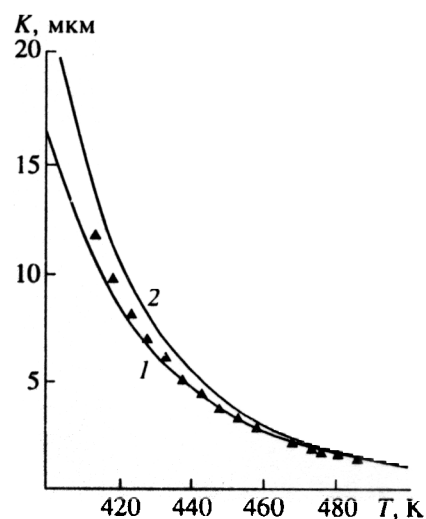


Рис. 2. Графики зависимости констант Генри от температуры для адсорбции *n*-октана на графите: 1 – расчет для жесткой молекулы по формулам (1)–(4'), (8), (10'); 2 – расчет для нежесткой молекулы по формулам (1)–(4'), (8), (15); точки – экспериментальные данные [5, 6].

ко говоря, молекула в точке нарушения жесткости касается адсорбента). Для молекул, внутренняя энергия которых обеспечивает в заданных условиях сопоставимые доли жестких и нежестких конформеров, это условие является средством статистического отбора. Поясним это. Так как одна из связей нежесткого конформера – связь с нарушенной жесткостью, должна быть в постоянном контакте с адсорбентом, то конформация жесткого ломаного остатка, ограниченного нежесткой связью, должна быть плоской с  $F = 1$  (для алкилов такая конформация называется *транс-зигзаг*). В противном случае точка касания молекулой адсорбента была бы случайной, в то время как точка нарушения жесткости молекулы является определенной энергетическими соотношениями. Вследствие существенного выигрыша в обобщенном заряде для нежесткого конформера в сравнении с жестким (что связано с различными законами сложения обобщенных зарядов одинаковых частей жесткой и нежесткой молекул), в целом адсорбированное состояние нежесткой молекулы характеризуется плоскими конформациями ее фрагментов. Подчеркнем, что условие касания адсорбента нежесткой связью молекулы относится к температурам, при которых внутренняя энергия примерно равна барьеру вращения; при значительно более высоких температурах это условие необязательно.

На рис. 2 теоретические графики, рассчитанные по уравнениям (1)–(4'), (8), (15), сопоставлены

с экспериментальными данными [5, 6] зависимости константы Генри от температуры для адсорбции *n*-октана на графитированной термической саже. Нижний график соответствует жесткой молекуле, а верхний – нежесткой. По нашим данным [7] барьер вращения метила, 12.2 кДж/моль, становится меньше внутренней энергии жесткой адсорбированной молекулы *n*-октана (равной  $1/2 \times 6.648 \times RT$ ) при 442 К. Однако влияние нежестких конформеров на адсорбцию *n*-октана заметно уже при температуре 410 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33338).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгоносов А.М. // Докл. РАН. 1994. Т. 338. С. 760.
2. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
3. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 344 с.
4. Дашевский В.Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982. 272 с.
5. Kalashnikova E.V., Kiselev A.V. et al. // Chromatographia. 1971. V. 4. P. 495.
6. Kalashnikova E.V., Kiselev A.V. et al. // Ibid. 1972. V. 5. P. 278.
7. Долгоносов А.М. // Докл. РАН. В печати.