

Энергия и площадь молекул, адсорбированных на однородном адсорбенте

А.М. Долгонос

Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского

Российской академии наук, 117975, Москва, ул.Косыгина,19

Факс: (095)938-20-54

(Представлено академиком Б.Ф.Мясоедовым 19.12.1996)

В работе [1] рассмотрена модель адсорбции на однородном адсорбенте, в которой используются соотношения между энергией адсорбированной молекулы и площадью, занимаемой ею на поверхности адсорбента. Ниже предложен способ расчета этих характеристик, формально напоминающий метод атом-атомных потенциалов, но гораздо эффективнее его, так как использует только один параметр — отношение "объемов" π - и σ -электронов.

Связь энергии адсорбции и молекулярной площадки. Обобщенный заряд молекулы Q_i (термин введен в работе [1]) определяется через величину минимума потенциальной энергии молекулы при адсорбции U_i следующим образом:

$$U_i = Q_i U_0 \quad (1)$$

где U_0 — потенциальная энергия адсорбированного объекта с единичным обобщенным зарядом (выберем в качестве стандартной системы атом углерода (sp^3), адсорбированный на графите; тогда $Q_C=1$; $U_0=-7.23\pm0.36$ кДж/моль [1]).

Постулат, примененный еще Брунауэром, Эмметтом и Теллером в их модели (БЭТ) [2], смысл которого в том, что: **объект, находящийся в "тени" адсорбированной молекулы, не взаимодействует с адсорбентом**, — придает понятию "монослой молекул на поверхности адсорбента" особое значение: любая молекула, добавленная к такой системе, не взаимодействует

с адсорбентом, то есть не меняет потенциала поверхности адсорбента.

Отсюда приходим к выводу *о минимуме потенциала поверхности адсорбента в системе с монослоем молекул*, причем такой минимум является *абсолютным*, не зависящим от сорта молекул. Чтобы доказать последнее утверждение предположим противное: существуют молекулы В, монослой которых взаимодействует с адсорбентом сильнее, чем монослой молекул А. Без потери общности можно ограничиться случаем равенства проекций молекул А и В на поверхность адсорбента. Рассмотрим систему с монослоем А и дополнительной молекулой В, находящейся вблизи монослоя. Замена в монослое молекулы А на В, которая произойдет в силу динамического характера адсорбции, приведет к снижению потенциала адсорбента, то есть к переводу системы "адсорбент - монослой" в более устойчивое состояние. Иными словами, при подходе к системе "адсорбент-монослой А" молекула В *взаимодействует* с адсорбентом. Полученное противоречие доказывает требуемое.

Смысл рассмотренной модели монослоя - в описании характерных для *области Генри* взаимоотношений адсорбента и взаимно независимых молекул, поэтому в приведенном выводе неявно предполагалась незначительность межмолекулярных взаимодействий (которые в реальных системах обычно существенны и не позволяют завершить формирование монослоя).

Итак, свойство поверхности адсорбента иметь абсолютный минимум потенциала в системе с монослоем молекул обуславливает равенство энергий взаимодействия с адсорбентом молекул, занимающих равные площади на его поверхности. Отсюда следует, что потенциальная энергия адсорбции молекулы пропорциональна площади, занимаемой ею на адсорбенте:

$$U_i = aU_0 \cdot w_i \quad (2)$$

где ***a*** - константа. Следовательно, с учетом выражения (1), получим:

$$Q_i = a w_i \quad (3)$$

Отсюда константа a (ее эмпирическое значение: $10.5 \pm 0.5 \text{ нм}^{-2}$ [1]) приобретает смысл величины, обратной площади адсорбента, приходящейся на адсорбированный атом $C(sp^3)$. Для однородного адсорбента такая площадь минимальна и равна площади проекции атома

$$a^{-1} = \pi R_C^2, \quad (4)$$

где $R_C = 0.17 \pm 0.01 \text{ нм}$ - ван-дер-ваальсов радиус атома углерода [3,4].

Если в качестве стандартной системы выбрать базовую грань графита с другим адсорбированным атомом (характеристики которого будем отмечать штрихом), то при соответствующем изменении определения обобщенного заряда, физические величины: энергия, площадь адсорбированной молекулы, - должны остаться неизменными. Из выражений (2), (4) и из инвариантности величины U_i / w_i имеем:

$U'_0 \cdot a' = U_0 \cdot a$, $a' \cdot R'^2 = a \cdot R_C^2 = \pi^{-1}$, откуда следует $U'_0 / U_0 = R'^2 / R_C^2$. Подставив полученное соотношение в выражение (1), найдем:

$$Q' = U'_0 / U_0 = R'^2 / R_C^2 \quad (5)$$

Для ван-дер-ваальсова радиуса атома водорода принято значение:

$R' \equiv R_H = 0.11 \pm 0.01 \text{ нм}$ [4]. Невысокая точность значений радиусов приводит к оценочной величине для обобщенного заряда водорода:

$Q_H = 0.4$. При подстановке в (5) $R' \equiv R_O = 0.14 \pm 0.01 \text{ нм}$ [4] найдем оценку обобщенного заряда кислорода: $Q_O = 0.7$. Этот прием можно применить и для оценки обобщенных зарядов других атомов, что однако здесь не требуется.

Метод расчета обобщенных зарядов молекул. Покажем, что найденные оценки обобщенных зарядов атомов кислорода и водорода укладываются в простую схему, позволяющую рассчитывать обобщенные заряды (а значит и определять, согласно выражениям (1) и (3), молекулярные площадки и потенциальные энергии адсорбции) большого класса молекул.

Подобно жестким механическим системам, аддитивной характеристикой элементов которых является объем, рассмотрим для **жестких молекул** и их элементов "объем" в расширительном смысле: как степенную функцию

площади w . Так как согласно (3) обобщенный заряд пропорционален площади адсорбента, приходящейся на данный изолированный атом (или молекулу), то в общем виде связь между характеристиками жесткой молекулы и ее атомов следующая:

$$Q_i = (\sum Q_j^b)^{1/b}, \quad j = 1, 2, \dots, N_i; \quad (6)$$

где Q_j - обобщенный заряд атома j в молекуле i , состоящей из N_i атомов; $b = \text{const}$. Связь (6) (с учетом выражений (1) и (3)) наилучшим образом описывает данные по энергиям адсорбции и молекулярным площадкам на графите для алканов и других молекул при $b=4/3$ (рис.). Вся оставшаяся часть статьи посвящена развитию и проверке этого тезиса.

Определим "объем" атома j (молекулы i) как

$$V_{j(i)} = 4 \cdot Q_{j(i)}^{4/3} \quad (7)$$

и найдем эти характеристики, используя оценки по формуле (5), для атомов водорода, кислорода и углерода (sp^3): 1.2, 2.5 и 4, —соответственно.

Дальнейшее эмпирическое уточнение первых двух величин дает 1 и 2.41.

Атомы H, O и C(sp^3) в ковалентных соединениях имеют соответственно: σ -электрон; 1 σ -электрон и 1 π -электрон; 4 σ -электрона. Сравнивая с

полученными "объемами", делаем вывод, что *величина V_j есть сумма*

"объемов" валентных электронов атома, причем "объем" σ -электрона равен

1, а "объем" π -электрона равен 1.41. Из уравнения (6) следует, что "объем"

жесткой молекулы равен сумме "объемов" ее атомов, а значит — сумме

"объемов" всех валентных электронов молекулы:

$$V_i = \sum V_j, \quad j=1, 2, \dots, N_i \quad (8)$$

Для обобщенного заряда жесткой молекулы согласно (7) имеем:

$$Q_i = (V_i / 4)^{3/4}, \quad (7')$$

Каждая ковалентная связь образована двумя валентными электронами: σ -

связь — σ -электронами суммарным "объемом" равным 2, π -связь —

π -электронами с суммарным "объемом" 2.82. Если все валентные электроны атомов участвуют в связях молекулы^{*)}, то согласно формуле (8) имеем:

$$V_i = 2 \cdot (n_\sigma + 1.41 \cdot n_\pi) = 2 \cdot n_s + 4.82 \cdot n_d + 7.64 \cdot n_t, \quad (9)$$

где n_σ , n_π , n_s , n_d , n_t — соответственно числа σ -, π -связей и составленных из них простых, двойных и тройных связей в молекуле.

Из выражения (9), согласно постулату БЭТ, необходимо **исключить связи удаленных (или "заслоненных") атомов**, которые не влияют на адсорбцию. Наиболее простой случай — с удаленными СН-связями. Небольшие по размерам атомы водорода легко заслоняются большими атомами углерода. При этом, очевидно, выполняется условие: расстояние атома водорода от адсорбента превышает ван-дер-ваальсов диаметр атома углерода: $r_H > 0.34$ нм. Возможны различные варианты выполнения этого неравенства в жестких молекулах:

- 1) *вертикальная СН-связь, идущая от атома углерода, отстоящего от адсорбента на 0.06 нм* (таким атомом может служить трехзамещенный атом углерода, опирающийся на своих соседей);
- 2) *СН-связи углерода, расположенного на конце вертикальной СС-связи* (пример: метильные СН-связи в *неопентане*).

Более редким, является случай исключения СС-связей: чтобы быть заслоненным более близким атомом углерода, рассматриваемый атом должен отстоять от поверхности адсорбента не менее, чем на три ван-дер-ваальсовых радиуса атома углерода: $r_C > 0.51$ нм. Даже атом углерода, находящийся в вершине молекулы *адамантиана*, не является заслоненным: он отстоит от плоскости нижних атомов примерно на 0.27 нм, поэтому

*) Это условие характерно не для всех молекул. Для галогенпроизводных углеводородов, к примеру, оно нарушается: хотя часть валентных электронов галогенов в связях молекулы не участвует, при расчете обобщенного заряда их "объем" должен быть учтен. В таких случаях следует применять формулу (8).

его расстояние от адсорбента не может превысить 0.44 нм. Заслоненных же атомов водорода у этой молекулы — семь, поэтому при расчете энергии адсорбции следует исключить семь простых (СН) связей.

Более сложным является случай **нежестких молекул**. Нежесткими будем называть молекулы, имеющие, по меньшей мере, одну *нежесткую связь* — связь, для которой возникающие напряжения превышают барьер вращения. Части молекулы, соединенные между собой нежесткими связями, но не содержащие таковых, будем называть *жесткими фрагментами* молекулы. Выше были выведены все соотношения, необходимые для расчета обобщенных зарядов и связанных с ними характеристик адсорбции жестких фрагментов. Взаимодействия жестких фрагментов с адсорбентом можно считать взаимно независимыми, поэтому *потенциальная энергия молекулы может быть найдена как сумма потенциальных энергий всех ее жестких фрагментов*. Аналогично: площадь адсорбированной молекулы равна сумме площадей ее жестких фрагментов.

Условием для нарушения жесткости связи внутри жесткого фрагмента является превышение его колебательно-вращательной энергией величины барьера вращения по этой связи. Согласно [1], полная энергия адсорбированной молекулы равна:

$$E_i = X_i \cdot RT = Q_i \cdot (RT/2 + U_0).$$

Колебательно-вращательную энергию молекулы W_i найдем как разность:

$$W_i = E_i - U_i = Q_i \cdot RT/2 \quad (10)$$

Отметим, что колебательно-вращательная энергия адсорбированной молекулы пропорциональна температуре, поэтому любое представление молекулы в виде набора фрагментов имеет отношение только к определенному диапазону температур, в зависимости от ширины и расположения которого можно судить о характерности данного представления. Ниже предлагается один из возможных алгоритмов расчета *фрагментной формулы* нежесткой молекулы.

Сначала рассматриваемая молекула предполагается жесткой. Задавая согласно структурной формуле требующиеся параметры молекулы, по формулам (7'), (8) (или (9)) определяем Q_i^{**} . Для заданной температуры и

минимального барьера вращения W_0 вокруг одной из ее связей сравниваем величины $2 \cdot W_0/RT$ и Q_i . Если

$$Q_i > 2 \cdot W_0/RT, \quad (11)$$

то молекула предполагается состоящей из двух фрагментов, связанных между собой связью, по которой рассматривали барьер вращения.

Рассматриваем неравенство (11) в каждом из фрагментов по-отдельности.

Повторяя процесс дробления молекулы на фрагменты до тех пор, пока неравенство (11) не нарушится для каждого из них, найдем фрагментную формулу молекулы при заданной температуре. Снова вычисляется Q_i : уже как сумма обобщенных зарядов найденных жестких фрагментов.

Рассмотренный алгоритм может дать несколько вариантов фрагментных формул молекулы. Их распространенность при адсорбции определяется больцмановским законом. Поэтому наиболее весом тот вариант, для которого обобщенный заряд молекулы максимален.

Поясним эту процедуру на примере ряда *n*-алканов. Для жестких молекул (или фрагментов) обобщенный заряд задается формулой

$$Q_{alc} = (N_C + N_H/4)^{3/4}, \quad (12)$$

где N_C - число атомов углерода, N_H - число атомов водорода.

Барьер вращения по связи с метилом для *n*-алканов составляет

$W_0 = 12.2$ кДж/моль, а по связи с этилом 13.8 кДж/моль [4]. Решением

неравенства (11), преобразующегося в первом случае при температуре

450 К в $(1.5 \cdot N_C + 0.5)^{3/4} > 6.52$, является $N_C > 7.7$, то есть, начиная с *октана*, в

ряду *n*-алканов в указанных условиях происходит нарушение жесткости

связи с метилом. Во втором случае при $T=450$ К решением неравенства (11)

является $N_C > 9.2$, то есть нарушение жесткости связи с

**) Точнее, вместо формулы (9) следует использовать более общее соотношение (14), приведенное в конце статьи.

этилом в ряду *n*-алканов происходит в указанных условиях, начиная с *декана*. Действие больцмановского фактора приводит в первом случае к доминированию при адсорбции формы *Me/Hp*, а во втором — *Et/Oc*.

Другой пример "свободы" элементов молекулы связан (в рамках модели) с *делокализованными π-электронами* (ДПЭ). ДПЭ достаточно подвижны, чтобы не быть включенными в жесткий фрагмент, содержащий порождающие их атомы. Критерием делокализованного состояния π-электронов является возможность существования резонансных структур, отличающихся от исходной положением π-электронов. Обменные и электростатические взаимодействия между ДПЭ делают их движение достаточно согласованным, чтобы рассматривать *единый для молекулы π-электронный "жесткий фрагмент"*. Опуская, за отсутствием места, исследование, связанное с выводом правил подсчета ДПЭ, приведем его результат для симметричных олефинов: *число ДПЭ равно половине числа атомов C(sp²), путь от которых до оси симметрии, проложенный по связям, не равен 0 и содержит не более 1/2 простой связи*.

Итак, расчет адсорбированной молекулы базируется на представлении ее в виде набора жестких фрагментов и группы ДПЭ. Характеристика каждого жесткого фрагмента определяется только его собственными валентными электронами. Полный обобщенный заряд молекулы представляет собой сумму обобщенных зарядов жестких фрагментов и делокализованных электронов. Используя формулу (7'), запишем **выражение для обобщенного заряда нежесткой молекулы *i* с группой ДПЭ:**

$$Q_i = 0.354 \cdot \sum V_k^{3/4} + 0.458 \cdot (\sum \pi_{dk})^{3/4}, \quad (13)$$

где *k* - индекс фрагментов, по которому производится суммирование, $\sum \pi_{dk}$ - число ДПЭ в молекуле. "Объем" жесткого фрагмента определяется по формуле (9), модифицированной с учетом сделанных комментариев (индекс *k* опущен):

$$V = 2 \cdot (n_s - n_{ls}) + 4.82 \cdot (n_d - n_{ld}) + 7.64 \cdot (n_t - n_{lt}) - 1.41 \cdot \pi_d \quad (14)$$

где π_d - число делокализованных электронов, n_{ls} , n_{ld} , n_{lt} - число исключенных простых, двойных и тройных связей соответственно.

Исходные данные для расчетов и полученные по формулам (13) и (14) значения Q_i для 27 молекул представлены в таблице. Обратим внимание на естественность и однозначность интерпретации данных, легко определяемых по структуре молекулы. На графике (рис.) по оси абсцисс отложены теоретические значения Q_i , а по оси ординат — U_i/U_0 и $a \cdot w_i$ — величины, найденные из экспериментов по адсорбции на графите известными приближенными методами: $U_i \equiv \Delta U_1$ — как фактор при обратной температуре в выражении для логарифма константы Генри, $w_i \equiv \omega_m$ — методом БЭТ [3(с.365-370);5]. Полученное для широкого класса молекул совпадение в пределах ошибок указанных методов результатов теоретического подхода и экспериментов — следствие корректности сделанных допущений и выводов.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (грант 96-03-33338).

Список литературы

1. А.М.Долгоносов, *Доклады РАН*, 1994, **338**,760 [*Doklady*, 1994, 338,760].
2. S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller, *J. Amer.Chem.Soc.*, 1938,**60**,309.
3. Н.Н.Авгуль, А.В.Киселев, Д.П.Пошкус, Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях, Москва, Химия, 1975, 384 с.
4. В.Г.Дашевский, Конформационный анализ органических молекул, Москва, Химия, 1982, 272 с.
5. E.V.Kalashnikova, A.V.Kiselev, K.D.Shcherbakova, *Chromatographia*, 1974,**7**, 22.

Таблица. Данные для расчета обобщенных зарядов углеводородов по формулам (13) и (14)

No.	Молекула	Т, К (11)	Простых связей		Двойных связей	Тройных связей	Число ДПЭ	Обобщенный заряд, Q_i
			всего	удаленных				
ЖЕСТКИЕ МОЛЕКУЛЫ								
1	Метан		4	0	0	0	0	1.682
2	Этан	<1147	7	0	0	0	0	2.559
3	Пропан	<878	10	0	0	0	0	3.344
4	Бутан	<721	13	0	0	0	0	4.071
5	Пентан	<617	16	0	0	0	0	4.757
6	Гексан	<543	19	0	0	0	0	5.411
7	Изобутан		13	1	0	0	0	3.834
8	Изопентан		16	1	0	0	0	4.532
9	Неопентан		16	3	0	0	0	4.071
10	Ц-пропан		9	0	0	0	0	3.090
11	Ц-гексан		18	2	0	0	0	4.757
12	Адамантан		28	7	0	0	0	5.833
13	Этилен		4	0	1	0	0	2.397
14	Пропен	<625	7	0	1	0	0	3.196
15	Ацетилен		2	0	0	1	0	2.231
16	Бутен-1	<508	10	0	1	0	0	3.933
17	Тр-бутен-2	<473	10	0	1	0	1	4.222
18	Бутадиен-1,3	<473	7	0	2	0	2	4.218
19	Гексен-1		16	0	1	0	0	5.286
20	Ц-гексен		15	2	1	0	1	4.924
21	Ц-гекса- диен-1,3		12 12	2 1	2 2	0 0	2 2	4.939 5.170
22	Бензол		9	0	3	0	3	5.377
НЕЖЕСТКИЕ МОЛЕКУЛЫ								
	Октан (ж)	<442	25	0	0	0	0	6.648
23	Октан (нж)	442—	3.5	0	0	0	0	7.458
	Ме/Нр	500	21.5	0	0	0	0	
	Нонан (ж)	<406	28	0	0	0	0	7.238
24	Нонан (нж)	406—	3.5	0	0	0	0	8.069
	Ме/Ос	459	24.5	0	0	0	0	
	Декан (ж)	<376	31	0	0	0	0	7.812
25	Декан (нж)	>425	6.5	0	0	0	0	8.968
	Et/Ос		24.5	0	0	0	0	
26	Толуол (нж)	>350	3.5	0	0	0	0	6.521
			8.5	0	3	0	1	
27	Бифенил (нж)	~480	8.5	0	3	0	1	9.852
			8.5	0	3	0	1	

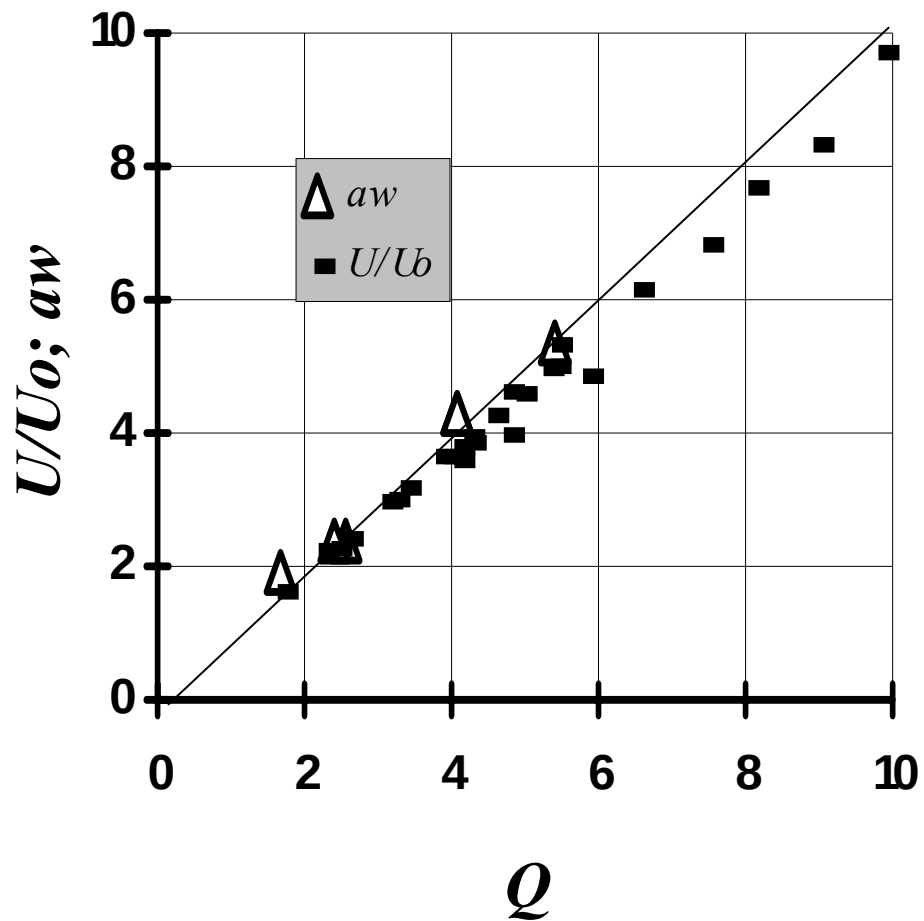


Рис. Связь теоретической величины Q_i , найденной из соотношений (13) и (14), с экспериментально определенными величинами $U_i \equiv \Delta U_1$ и $w_i \equiv \omega_m$, приведенными в работах [3,5].

Значения Q_i взяты из таблицы; $U_0 = 7.23$ кДж/моль, $a = 10.5$ нм⁻².

Реферат

статьи А.М.Долгоносова

Энергия и площадь молекул, адсорбированных на однородном адсорбенте

Разработан теоретический подход к описанию взаимодействия молекулы с адсорбентом с помощью нового понятия — обобщенного заряда молекулы (ОЗМ). Найдена связь ОЗМ с ван-дер-ваальсовыми размерами молекулы, в частности, с ее проекцией на однородный адсорбент. Предложено и проверено на экспериментальном материале соотношение, связывающее обобщенные заряды молекулы и ее атомов. Развита метод расчета ОЗМ по структурной формуле молекулы, рассматривающий такие известные ее характеристики, как: число простых, двойных и тройных связей; атомы, удаленные от плоскости опоры молекулы, на известные расстояния; барьер вращения по связи; расположение осей симметрии в молекулах, имеющих π -электроны. В силу своей полной детерминированности и простоты разработанный подход позволяет проводить априорный расчет характеристик адсорбции широкого класса молекул на однородном адсорбенте.