

Влияние газа-носителя на хроматографическое разделение изотопозамещенных молекул метана

А.М. Долгоносов

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

Поступила в редакцию

Проанализированы эксперименты по хроматографическому разделению изотопов метана. Показано, что рост удерживания с ростом массы молекулы обусловлен участием газа-носителя в процессе конкурентной сорбции. Рассмотрены квантовые эффекты и учтены закономерности физической адсорбции.

В газовой хроматографии эффекты газа-носителя (ГН), как правило, очень слабы и не учитываются при описании хроматографического удерживания [1-3]. Однако экспериментально обнаружены очень тонкие эффекты в хроматографии изотопов [4,5], которые традиционно связывают с давлением насыщенных паров. Существующая корреляция между хроматографической селективностью и отношением давлений насыщенных паров, во-первых, не всегда одного знака, а во-вторых, объяснение по принципу связи неизвестного с неизвестным не может считаться удовлетворительным. Указанные эффекты могут быть объяснены влиянием ГН на порядок элюирования (причем, как будет показано ниже, влиянием косвенным, неочевидным).

Если сорбция газа-носителя на неподвижной фазе является существенной величиной, то адсорбция молекул вещества пробы («адсорбата») характеризуется константой Генри, Γ_M , включающей в себя два члена, описывающих распределение в системе «молекула адсорбата (M) – адсорбент (A)» (коэффициент распределения Γ_1), и распределение для молекулы адсорбата в системе «молекула адсорбата – частица подвижной фазы (C) – адсорбент» (коэффициент распределения Γ_2). В отсутствие межмолекулярных сил между адсорбированными молекулами и в поле однородного адсорбента для описания любой из систем достаточно ввести только одну координату, отсчитываемую по оси, перпендикулярной

адсорбенту. В таком случае трансляция микросистем двух указанных типов вдоль поверхности адсорбента не изменит суммарных характеристик макросистемы, к каковым относится и константа Генри. Сгруппируем мысленно все площадки, занятые ГН. Тогда поверхность адсорбента условно разделится на две зоны: А. полностью свободную от любых молекул, Б. занятую частицами ГН. Долей поверхности, занятой молекулами адсорбата пренебрежем, так как для их сорбции здесь рассматривается область Генри.

Обозначим долю заполнения поверхности неподвижной фазы частицами ГН как θ . Примем, что адсорбция ГН подчиняется изотерме общего типа:

$$\theta = \vartheta\left(\frac{\Gamma_C P}{a_C RT}\right) \quad (1)$$

где $\vartheta(x)$ – некоторая функция с конечной положительной первой производной в нуле; для обратной функции будем использовать обозначение: $x = \vartheta^{-1}(\theta)$; Γ_C – константа Генри для адсорбции частиц ГН, P – давление ГН, R – газовая постоянная, T – температура; a_C – емкость по ГН, определяемая из равенства

$$a_i = \frac{S}{w_i N_A} \quad (2)$$

где S – площадь поверхности адсорбента, приходящаяся на единицу его объема, w_i – площадь, занимаемая молекулой i (например, частицей ГН) на поверхности адсорбента (кратко: молекулярная площадка); N_A – число Авогадро.

Запишем две реакции, в которых участвуют адсорбат M и адсорбент A .

Первое уравнение описывает физическую адсорбцию в зоне А:



с константой равновесия реакции

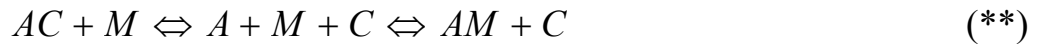
$$K_{1M} = [AM]/[A][M]$$

где квадратные скобки обозначают концентрацию: $[M]$ - несорбированного адсорбата, $[AM]$ - сорбированного адсорбата, $[A]$ - не занятых адсорбатом мест на поверхности сорбента. Константа Генри отличается от константы равновесия на множитель – емкость сорбента по адсорбату, a_M :

$$\Gamma_1 = \lim_{[M] \rightarrow 0} [AM]/[M] = K_{1M} \lim_{[M] \rightarrow 0} [A] = a_M K_{1M}.$$

Аналогичное соотношение ($\Gamma_C = a_C K_{1C}$) имеет место и для ГН.

Второе уравнение описывает конкурентную адсорбцию в зоне Б. Для простоты, рассмотрим случай обмена одной молекулы адсорбата на одну частицу ГН. Такое приближение справедливо для достаточно низких давлений. Нижеследующее уравнение связывает два противоположных равновесных состояния с сорбированным ГН (слева) или адсорбатом (справа) и промежуточное неустойчивое состояние с несорбированными молекулами M и C :



Левая полуреакция идет в сторону центрального состояния с вероятностью

$$W_L \sim [AC][M]\tau_M \quad (3)$$

Правая полуреакция идет в сторону центрального состояния с вероятностью

$$W_R \sim [AM][C]\tau_C \quad (4)$$

где τ_M и τ_C - характерные времена существования центрального состояния в первом и во втором случаях, соответственно.

Индексы у временных интервалов соответствуют налетающей молекуле. Именно с ней связана длительность центрального состояния: центральное состояние начинается с момента столкновения налетающей молекулы с адсорбированной молекулой и заканчивается моментом адсорбции первой. Динамика столкновения имеет два крайних варианта: адиабатический и изотермический. Адиабатический вариант соответствует сильно разреженной системе с длинами свободного пробега, превышающими характерные расстояния между рассматриваемыми телами (M , C и A). Для рассматриваемой системы с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями больше

подходит изотермический вариант с малыми длинами свободного пробега, приводящий к уравниванию кинетических энергий тел.

Пусть столкновение происходит на расстоянии z от поверхности адсорбента. Имея в виду, что средний квадрат скорости частицы пропорционален отношению температуры к ее массе, найдем:

$$\tau \propto z\sqrt{m/T}$$

где m – масса налетающей частицы. Ввиду симметрии центрального состояния величина z не зависит от направления обмена: M - C или C - M , т.е.

$$\tau_C/\tau_M = \sqrt{m_C/m_M} \quad (5)$$

Константа равновесия (***) равна отношению выражений (4) и (3):

$$K_2 = \frac{[AM]}{[M]} \frac{[C]}{[AC]} \frac{\tau_C}{\tau_M} = \frac{[AM]}{[M]} \frac{[C]}{[AC]} \sqrt{\frac{m_C}{m_M}} \quad (6)$$

Из (6) найдем коэффициент распределения адсорбата в зоне Б:

$$\Gamma_2 \equiv \frac{[AM]}{[M]} = K_2 \frac{[AC]}{[C]} \sqrt{\frac{m_M}{m_C}} \quad (7)$$

Из уравнения состояния идеального газа и из (1) следует, что

$$[C] = \frac{P}{RT} = \frac{a_C}{\Gamma_C} \vartheta^{-1}(\theta),$$

поэтому для коэффициента распределения ГН найдем:

$$\frac{[AC]}{[C]} = \Gamma_C \theta / \vartheta^{-1}(\theta) \quad (8)$$

Подставим (8) в (7):

$$\Gamma_2 = K_2 \Gamma_C \frac{\theta}{\vartheta^{-1}(\theta)} \sqrt{\frac{m_M}{m_C}} \quad (9)$$

С другой стороны, константа равновесия реакции (***) равна отношению констант равновесия прямой и обратной полуреакций типа (*) для адсорбции M и C , соответственно. Учитывая (2), найдем:

$$K_2 = \frac{K_{1M}}{K_{1C}} = \frac{w_M \Gamma_1}{w_C \Gamma_C} \quad (10)$$

и подставим в (9):

$$\Gamma_2 = \Gamma_1 \frac{w_M \theta}{w_C \mathfrak{G}^{-1}(\theta)} \sqrt{\frac{m_M}{m_C}} \quad (11)$$

С учетом долей поверхности, занимаемых зонами А и Б, среднее значение константы Генри определится из следующего выражения:

$$\Gamma_M = (1 - \theta)\Gamma_1 + \theta\Gamma_2 = \Gamma_1 \left(1 - \theta + \theta^2 \frac{w_M}{w_C \mathfrak{G}^{-1}(\theta)} \sqrt{\frac{m_M}{m_C}} \right) \quad (12)$$

В частном случае, когда связь (1) – изотерма Ленгмюра, получим

$\mathfrak{G}^{-1}(\theta) = \frac{\theta}{1 - \theta}$, что при подстановке в (12) даст

$$\Gamma_M = \Gamma_1 (1 - \theta) \left(1 + \theta \frac{w_M}{w_C} \sqrt{\frac{m_M}{m_C}} \right) \quad (13)$$

При $\alpha \equiv m_M w_M^2 / m_C w_C^2 \ll 1$ (когда частицы ГН намного массивнее и больше молекул адсорбата) или при $\theta \ll 1$ член с массами вносит лишь малую добавку:

$$\Gamma_M \approx \Gamma_1 \left[1 - \theta \left(1 - \frac{w_M}{w_C} \sqrt{\frac{m_M}{m_C}} \right) \right] \quad (14)$$

Интересен случай $\alpha \gg 1$, для достаточно больших заполнений поверхности газом-носителем ($\theta \sim 1$). Из (12) для этого случая вытекает простое соотношение для характеристик удерживания разных адсорбатов:

$$\frac{\Gamma_{M'}}{\Gamma_M} \approx \frac{\Gamma_1' w'}{\Gamma_1 w} \sqrt{\frac{m'}{m}} \quad (15)$$

Закон (15) отражает неявное влияние ГН – через связь (12) – на хроматографическое удерживание в указанных условиях. Времена выхода соответствующих хроматографических пиков пропорциональны корню из массы молекулы. Идеальной системой для реализации выражения (15) служат изотопы.

Процесс передачи энергии при столкновении частиц имеет квантовый характер. В изотермических условиях энергия удара в газовой фазе преобразуется (в среднем) только в колебательно-вращательную энергию

молекулы, так как ее поступательная энергия, равная $\frac{3}{2}k_B T$ (k_B – константа Больцмана), не изменяется. В области низких температур колебательные уровни не возбуждаются, но возможны вращательные переходы. Таким образом, если вращательные уровни ни одной из сталкивающихся молекул не возбуждаются, то не происходит (в статистическом смысле) и обмена энергией. Реакция обмена (***) подразумевает обмен энергией между взаимодействующими частицами (в точке z , относящейся к газовой фазе), поэтому возможность ее протекания зависит, в конечном счете, от осуществимости вращательных переходов. Иными словами, при низких температурах эффективность реакции (***) зависит от расстояния между вращательными уровнями молекулы, так что для адсорбатов с высокими энергиями возбуждения может выполняться зависимость (14), а для молекул с низкими энергиями возбуждения и при использовании ГН из легких и малых частиц – зависимость (15).

Рассмотрим результаты весьма тонких и остроумных экспериментов, приведенных в [4,5] и цитированных в [6]. Авторы считают «нормальным» поведение изотопов в указанных экспериментах: когда удерживание растет с ростом массы. «Инверсный» порядок выхода изотопов наблюдался при более высоких температурах [4], в частности, в экспериментах на графите, на которые ссылался А.В.Киселев в [7]: более тяжелый изотоп дейтеро-метана CD_4 сорбировался слабее, чем легкий изотоп прото-метана CH_4 . По поводу последних можно сделать предположение, что они проводились в легко достижимых условиях (слабо сорбирующийся ГН, и/или низкие давления, и/или крупные, массивные частицы ГН), при которых реализуется выражение (14). Тогда $\Gamma_M \sim \Gamma_1(1 - \theta)$, т.е. результирующая константа Генри равна константе Генри физической адсорбции (*) с коэффициентом, не зависящим от свойств адсорбата.

Согласно развиваемому нами подходу [8-11], базирующемуся на теории обобщенных зарядов [12,13], различие в физической адсорбции

изотопов связано с различием стерических факторов разных атомов, а увеличение массовой доли одних из них приводит к смещению значения стерического фактора всей молекулы в сторону стерического фактора этих атомов. Напомним, что стерический фактор определяется как средний косинус двугранного угла, образуемого главным сечением адсорбированной молекулы и поверхностью адсорбента [8,9,11]. Для простых геометрических тел его вычисление не представляет труда: например, для узкого цилиндра его значение равно $2/\pi$, для сферы - $1/2$.

В предэкспоненциальный множитель в выражении для константы Генри входит функция от стерического фактора F_M адсорбата:

$$\Gamma_1 \propto \rho_M = d/2 + \sqrt{w_M}/F_M, \quad d = const$$

Согласно этой связи, увеличение стерического фактора приводит к уменьшению константы Генри. Стерический фактор коротких молекул определяется через обобщенные заряды q_j и стерические факторы F_j атомов по формуле:

$$F = \left(\sum q_j^{4/3} \right)^{3/8} / \sum (\mu_j \sqrt{q_j} / F_j) \quad (16)$$

где μ_j - массовая доля атома в молекуле. Так как у водорода (модель формы в углеводородах - узкий цилиндр) стерический фактор выше, чем у алкильного углерода (модель формы - сфера), то увеличение массовой доли водорода ведет к увеличению стерического фактора молекулы, а значит к уменьшению константы Генри и наоборот, увеличение массовой доли углерода приводит к увеличению константы Генри.

На рис.1 приведены температурные зависимости, рассчитанные для констант Генри метана, тетрадейтерометана и метана с изотопом ^{13}C для адсорбции на графите. Подставив данные по числам σ -электронов, атомов и по стерическим факторам в формулу (16), получим явную связь стерического фактора метана с массами атома углерода (m_C) и атома водорода (m_H):

$$F_M = \frac{8^{3/8}(m_C + 4m_H)}{m_C \frac{4^{3/8}}{1/2} + 4m_H \frac{1}{2/\pi}} = \frac{2^{1/8}(m_C + 4m_H)}{2^{3/4}m_C + \pi m_H}$$

Расчет по этой формуле дает: для метана ($m_C = 12$, $m_H = 1$) 0.7481, для тетрадейтерометана ($m_C = 12$, $m_H = 2$) 0.8241, для метана с изотопом ^{13}C 0.7414 (массы даны в атомных единицах массы). Читателя, интересующегося полным расчетом графика на рис.1, отсылаем к Приложению, данному в конце статьи.

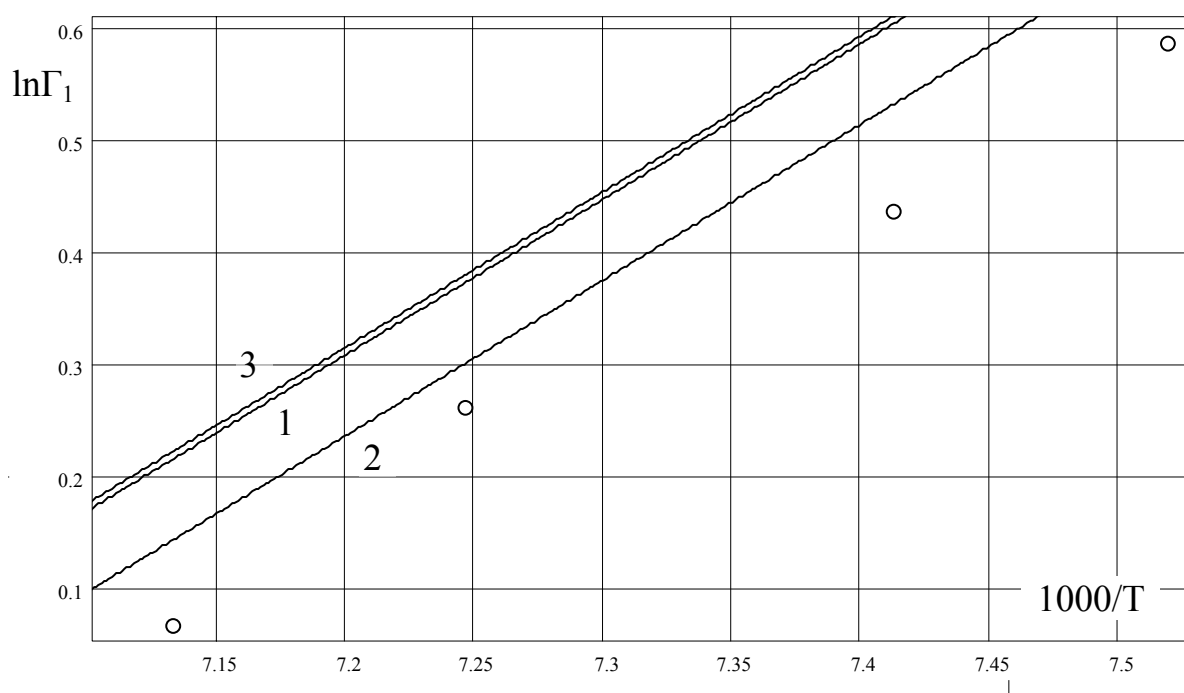


Рис.1. Зависимости константы Генри от температуры (в координатах $\ln \Gamma_1 - 1000/T$, Γ_1 , мкм, T , К), рассчитанные для молекул метана (1), тетрадейтерометана (2) и ^{13}C -метана (3). Точки – экспериментальные данные по адсорбции метана на графите.

Итак, «инверсный» порядок удерживания дейтеро- и тритий-замещенных углеводородов на самом деле является правильным с точки зрения физической адсорбции в области Генри. Если же применяются изотопы углерода, то, согласно тем же закономерностям, с ростом массы будет расти и удерживание соответствующих углеводородов.

В работе [5] условия эксперимента были далеки от простых, обычных для адсорбционной хроматографии. Неподвижным носителем служил стеклянный капилляр, протравленный щелочью. ГН содержал два компонента: азот и гелий в молярном отношении 7/3. Опыты проводились в изотермическом режиме вблизи температуры кипения жидкого азота (около -190°C). Давление в капилляре, составлявшее 0.7-0.9 от давления насыщенного пара азота, приводило к тому, что вся поверхность стекла была покрыта слоем конденсированного азота толщиной примерно в 4 нм. Поверхность этой структуры, содержащей значительное количество сорбированного гелия, и служила адсорбентом.

Подчеркнем, что, составляя около 43% от концентрации азота в ГН, и плохо растворяясь в конденсированном азоте, гелий сосредотачивается на его поверхности, занимая значительную долю этой поверхности.

С помощью теории обобщенных зарядов можно оценить отношение α : в образовании обобщенного заряда гелия как сферически-симметричного атома участвует не более половины всех его электронов, т.е. не более 1, а в образовании обобщенного заряда метана участвуют все 8 электронов связей. Отношение молекулярных площадок равно отношению обобщенных зарядов, приблизительно равному $(8/1)^{3/4} = 4.76$, поэтому: $\sqrt{\alpha} = 4.76\sqrt{16/3} \approx 11$. Полученная величина достаточно велика, чтобы при $\theta > 0.43$ соотношение (15) выполнялось с хорошей точностью. Рис.2 служит иллюстрацией к этому закону.

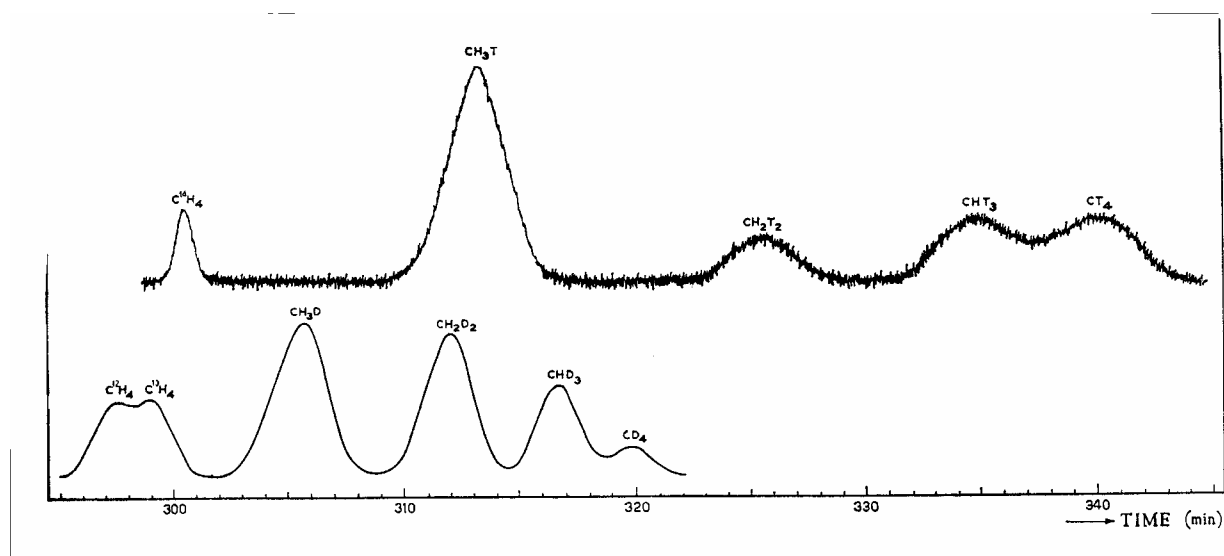


Рис.2. Разделение метанов с разным изотопным составом (цит.по [5,6]).

Стеклянная капиллярная колонка, протравленная щелочью, длиной 47 м и диаметром 0.22 мм, скорость газа-носителя – смеси азота и гелия 7:3 – 1 мл/мин; давление на входе в колонку 210 мм.рт.ст.

Однако это соотношение выполняется не для всех адсорбатов, а только для тех, у которых более массивные изотопы расположены на периферии молекулы. Такое поведение связано с квантовым характером столкновений молекул, о чем выше уже говорилось. Эффекты квантования вращения проявляются для прото-метанов при температуре около 50 К [14, с.170], соответствующая температура существенно ниже для CD_4 , CT_4 и для частично протий-замещенных метанов. Отсюда следует, что в условиях эксперимента процесс обмена прото-метанов с атомами гелия маловероятен. Гораздо более вероятен обмен энергией с азотом, имеющим очень низкий вращательный квант. В этом случае $\alpha < 1$ и поэтому для прото-метанов характерна связь (14). Для дейтеро-метанов и для тритий-метанов при $T \sim 80$ К запрет обмена энергией с гелием практически снят, и для них характерен закон (15). Отметим, что вместо гелия в этих опытах мог бы быть использован водород, квант вращения которого в единицах температуры равен 84 К, что в условиях эксперимента не приводит к существенному возбуждению молекул водорода. У молекулы водорода молекулярная

площадка примерно в 1.7 раз больше, чем у гелия, а масса составляет 2/3 массы гелия, что в 2 раза снижает значение α .

В таблице приведены значения коэффициентов, найденных из экспериментальных данных по формуле, следующей из (15):

$$\gamma \equiv \frac{w'\Gamma_1'}{w\Gamma_1} = \frac{t_{M'}}{t_M} \sqrt{\frac{m}{m'}}$$

где t_M - время удерживания (исправленное) молекулы M . Из данных по размерам колонки и скорости ГН найдем время выхода неудерживаемого объема: $t_0 = 1.8$ мин.

Таблица. Расчет коэффициента селективности физической адсорбции (γ) изотопов метана из данных хроматограммы, приведенной на рис.2.

Число замещенных атомов протия (x)	Время удерживания, мин		γ для дейтеро-углеродов	γ для тритий-углеродов
	$\text{CH}_{4-x}\text{D}_x$	$\text{CH}_{4-x}\text{T}_x$		
0	297.5		1	1
1	306	313.5	0.998	0.994
2	312	326	0.989	0.981
3	317	335	0.978	0.961
4	320	340	0.962	0.934

Для изотопов отношение молекулярных площадок равно единице, поэтому величина γ равна коэффициенту селективности физической адсорбции молекулы M' , Γ_1'/Γ_1 (в качестве опорной молекулы M взят метан), что может реализоваться, например, в отсутствие легкого компонента (гелия или водорода) в ГН. Приведенные в таблице значения должны коррелировать согласно (16): значение для тритий-метана при $x=1$ должно быть равно значению для дейтеро-метана при $x=2$ (соответственно: 0.994 и 0.989), аналогично должно быть $\gamma_{\text{CH}_2\text{T}_2} \approx \gamma_{\text{CD}_4}$ (соответственно: 0.981 и 0.962). Расхождения могут быть связаны с более высокими значениями квантов

вращения для дейтеро-метанов, чем для тритий-метанов, что снижает для первых долю обменов с гелием и, поэтому их времена удерживания несколько занижены по сравнению с формулой (15).

Так как метаны с изотопами углерода в рассматриваемых условиях с гелием энергией почти не обмениваются, а эффективно взаимодействуют только с молекулами азота, то для них селективность, согласно (14), совпадает с адсорбционной:

$$\frac{\Gamma_{M'}}{\Gamma_M} \approx \frac{\Gamma_1'}{\Gamma_1}$$

На рис.1 наглядно показано, что в этом случае адсорбционная селективность «нормальная», что соответствует и рис.2.

Итак, проведенный здесь анализ хроматографического поведения изотопов показал, что

1. присутствие газа-носителя может, согласно формуле (12), существенно влиять на удерживание разделяемых веществ: его влияние максимально при больших заполнениях поверхности, малых размерах и массе частиц газа-носителя;
2. область больших заполнений поверхности для легких элементов соответствует низким температурам, при которых могут проявляться эффекты квантования вращения. Эти эффекты ограничивают действие закономерностей хроматографического удерживания в опытах с гелием или водородом в качестве ГН;
3. правильным с точки зрения физической адсорбции (т.е. реакции (*)) является такой порядок удерживания изотопов метана, когда рост удерживания соответствует росту массы углерода и снижению суммарной массы атомов водорода, и наоборот.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-33096).

ПРИЛОЖЕНИЕ.

Расчет зависимости константы Генри от температуры для адсорбции метана на графите

В работе [13] выведено выражение для энергии адсорбции молекулы с суммарным электронным объемом V_M , нормированным на объем электрона, находящейся на расстоянии r от однородной плоской поверхности, состоящей из атомов с электронным объемом V_a , ковалентным радиусом r_a и с плотностью укладки κ :

$$U(r) = -3.609 \left(\frac{\kappa V_a}{r_a^2} \right)^{3/4} V_M^{3/4} \frac{e^2 R_B^5}{r^{9/2}} + 4.577 \cdot 10^4 \left(\frac{\kappa V_a}{r_a^2} \right)^{6/7} V_M^{6/7} \frac{e^2 R_B^{11}}{r^{72/7}} \quad (\text{П1})$$

Координата и энергия потенциальной ямы следующие:

$$r_{\min} = R_P \left(\frac{\kappa V_M V_a R_B^2}{r_a^2} \right)^{1/54} ; \quad R_P = 5.905 R_B \quad (\text{П2})$$

$$U_{\min} = -6.870 \cdot 10^{-4} \frac{e^2}{R_B} \left(\frac{r_{\min,p}}{R_P} \right)^{36} = -6.870 \cdot 10^{-4} \frac{e^2}{R_B} \left(\frac{\kappa V_M V_a R_B^2}{r_a^2} \right)^{2/3}$$

где e - элементарный заряд, R_B - радиус Бора.

При подстановке в (П2) характеристик графита: $V_a = 6$, $r_a = 1.345 R_B$, $\kappa = 0.605$, - получим потенциальную энергию в минимуме для адсорбции атома алкильного углерода $V_M = 4$: $U_{\min,4} = -7.23$ кДж/моль. Молекула метана содержит 8 электронов связей, т.е. для нее $V_M = 8$. Если бы молекула метана находилась в минимуме потенциальной ямы, то энергия адсорбции была бы равна $U_{\min,8} = -11.48$ кДж/моль. Из-за протяженности молекулы лишь часть электронного облака попадает в область отталкивания, т.е. значение V_M , подставляемое во второе слагаемое (П1), должно быть меньше, чем значение, подставляемое в первое слагаемое, поэтому энергия адсорбции имеет несколько большую величину. Этот эффект удобно учесть не в виде меньшей величины, возводимой в степень $6/7$, а в виде той же величины, V_M , возводимой в меньшую степень, $3/4$. Указанное приближение позволяет

сохранить представление энергии адсорбции в виде произведения потенциала поля адсорбента и обобщенного заряда молекулы, определяемого через сумму объемов электронов связей в степени $3/4$ (объем σ -электрона, $V_{\sigma} = 1$). Запишем эту связь с учетом того, что для атома углерода энергия адсорбции совпадает с (П2), так как значения V_M для обоих членов в (П1) одинаковы для отдельного атома:

$$U_M = -6.870 \cdot 10^{-4} \frac{e^2}{R_B} \left(\frac{\kappa V_a R_B^2}{r_a^2} \right)^{2/3} 4^{-1/12} V_M^{3/4} = U_{\min,4} \left(\frac{V_M}{4} \right)^{3/4} = U_{\min,4} Q_M \quad (\text{П3})$$

где $Q_M = (V_M/4)^{3/4}$ - обобщенный заряд молекулы в единицах обобщенного заряда углерода, $q_C = 4^{3/4} e$. Для молекулы метана получим $U_M = -12.16$ кДж/моль, что несколько отличается от $U_{\min,8}$. Отсутствие зависимости от расстояния в (П3) относится только к той области, которая доступна всем учитываемым в V_M электронам. Очевидно, такая область ограничена размерами жесткого фрагмента (молекулы).

Выражение для константы Генри выведено для молекулы, находящейся при постоянном потенциале поля адсорбента, совершающей колебания относительно границы области равновесия (точность приближения ограничена квадратичным по амплитуде колебаний членом) [8,9,11]:

$$\Gamma_1 = \rho e^X \sqrt{2\pi/knX} \quad (\text{П4})$$

$$X = -\frac{U}{RT} + \frac{\Delta C}{R} \quad (\text{П5})$$

где $kn = (72/7)(9/2) = 46.28$ - произведение показателей степеней расстояния в функции (П1).

Для определения изменения теплоемкости при адсорбции найдем сначала среднее значение электронного объема атомов [11,13]. Предполагаем равномерное распределение электронной плотности по длине связи. Так как отношение ковалентных радиусов углерода и водорода примерно равно 2, получим, что два электрона СН-связи на $2/3$ принадлежат углероду и на $1/3$ - водороду, т.е.:

$$\bar{V} = \sum mV / \sum m = \left(m_C \cdot 4 \cdot \frac{4}{3} + 4m_H \cdot \frac{2}{3} \right) / (m_C + 4m_H) = \frac{8(2m_C + m_H)}{3(m_C + 4m_H)} \quad (\text{П6})$$

Для изотопов метана получим: $\bar{V} = 4.167; 3.467; 4.235$, - соответственно для метана, тетрадейтерометана и ^{13}C -метана.

Изменение теплоемкости при адсорбции происходит за счет появления члена (колебательного), квадратичного по координате, в потенциальной энергии. Так как потенциальная энергия адсорбции пропорциональна обобщенному заряду, то и величина колебательного члена также пропорциональна обобщенному заряду. Применив закон равнораспределения внутренней энергии по степеням свободы, получим, что число степеней свободы молекулы пропорционально ее обобщенному заряду. Если бы молекула являлась нежесткой по каждой связи, то обобщенный заряд, а с ним и число «адсорбционных» степеней свободы были бы пропорциональны эффективному числу атомов, полученному при делении полного электронного объема молекулы на среднее значение этой величины для атома. В случае жесткой молекулы обобщенный заряд и число степеней свободы пропорциональны эффективному числу атомов в степени 3/4:

$$\Delta C = (R/2)(8/\bar{V})^{3/4} \quad (\text{например, для метана: } 6.78 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}) \quad (\text{П7})$$

Величина ρ представляет собой высоту области, внутри которой данная молекула адсорбирована. Адсорбированная молекула занимает ячейку-параллелепипед с площадью основания w и высотой $\rho - d/2$, равной диаметру молекулы (проекция которого \sqrt{w}):

$$\rho = d/2 + \sqrt{w}/F, \quad (\text{П8})$$

где F – стерический фактор молекулы, d - ван-дер-ваальсов диаметр атома адсорбента ($d_C = 0.341 \text{ нм}$ [11-13]).

Молекулярная площадка связана с обобщенным зарядом соотношением [11,13]:

$$w = \frac{\chi}{e} q \quad (\text{П9})$$

где $\chi = 0.0324 \text{ нм}^2$. Получим: $w_M = 0.0324 \cdot 8^{3/4} = 0.1541 \text{ нм}^2$.

Вывод расчетной формулы для стерического фактора метанов дан в тексте статьи. Ее вид следующий:

$$F_M = \frac{2^{1/8}(m_C + 4m_H)}{2^{3/4}m_C + \pi m_H} \quad (\text{П10})$$

Расчет по (П4) иллюстрирует график на рис.1.

Список литературы

1. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
2. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1983. 344 с.
3. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии / Пер. с болг. В.М.Муллера, п/ред. В.Г.Березкина, К.И.Сакодынского. М., Мир. 1987. 260 с.
4. Bruner F.A., Cartoni G.P., Liberti A. //Anal.Chem., 1966. V.38, P.298-303.
5. Bruner F.A., Cartoni G.P., Possanzini M. //Anal.Chem., 1969.V.41, P.1122-1124.
6. Руденко Б.А. Капиллярная хроматография. М., Наука. 1978. 221с.
7. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М., Высш.шк., 1986. 360 с.
8. Dolgonosov A.M. // J. Phys. Chem. B. 1998. V.102, No.24. P.4715-4730.
9. Долгоносов А.М. //Журн.физ.химии. 2001. Т.75, №3. С. 391-399.
10. Долгоносов А.М. // ДАН. 2001. Т.377, №4. С.488-492.
11. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г., Руденко Б.А. Возможности неэмпирического молекулярно-статистического метода в расчете термодинамических характеристик адсорбции. / В сб. «100 лет хроматографии». М., 2003 (в печати).
12. Долгоносов А.М. // Журн.физ.химии. 2001. Т.75, №10. С.1813-1820.
13. Долгоносов А.М. // Журн.физ.химии. 2002. Т.76, №6. С.1097-1102.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.5. Статистическая физика. Ч.1. М., Наука. 1976. 584 с.