

УДК 541.183

ЭНТРОПИЙНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЯДА КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ

Е.В. Калашникова, А.А. Лопаткин

(кафедра физической химии)

Рассмотрены результаты газохроматографических измерений констант адсорбционного равновесия для 55 систем типа «кислородсодержащее органическое соединение – графитированная термическая сажа». Показано, что практически во всех случаях справедлива (с достаточно хорошим приближением) молекулярная модель идеального двумерного газа. Отклонения от нее, оцененные с помощью величин $\Delta \bar{S}_{1,c}^{s^0}$ (стандартная энтропия адсорбции), как правило, заключены в пределах ошибок хроматографического эксперимента.

Процесс газоадсорбционной хроматографии непосредственно связан с областью Генри [1] на изотерме адсорбции, где последняя линейна и где может быть справедливо уравнение состояния идеального двумерного газа. Главный постулат, принятый в равновесной адсорбционной хроматографии, заключается в том, что измеряемый исправленный удерживаемый объем V_A' , соответствующий области Генри, приравнивается константе равновесия $K_{1,c}$ в уравнении изотермы адсорбции, записанном в виде

$$\Gamma = K_{1,c} \cdot C, \quad (1)$$

где Γ – адсорбция (ммоль/м²), C – концентрация газа, находящегося в равновесии с адсорбционной фазой (ммоль/см³). Признаком того, что измерения V_A' проводятся в области Генри, являются: 1) симметричность хроматографических пиков, 2) независимость V_A' от величины вводимой в колонку пробы [1]. Принятое равенство $V_A' = K_{1,c}$ позволяет применять для описания хроматографических данных методы термодинамики и молекулярной статистики. Эти методы неоднократно использовали для анализа адсорбционных, а позднее и хроматографических данных [2], в том числе и для области Генри, в связи с вопросом о характере подвижности молекул в адсорбционном приповерхностном слое. В настоящей работе использована модель двумерного идеального газа, применявшаяся и ранее [3, 4], но уравнения записаны иначе, в

соответствии с выражением для константы $K_{1,c}$, входящей в (1)

$$\ln K_{1,c} = \frac{q_{st,1}}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}_{1,c}^{s^0}}{R}, \quad (2)$$

где $q_{st,1}$ – начальная (при $\Gamma \rightarrow 0$) изостерическая теплота адсорбции (индекс 1 всюду означает, что величина относится к области Генри [1]), $\Delta \bar{S}_{1,c}^{s^0} = \bar{S}_1^{s^0} - \bar{S}_{g,c}^0$ – разность стандартных энтропий, где $\bar{S}_1^{s^0}$ – дифференциальная стандартная ($\Gamma = 1$) энтропия адсорбированного вещества, а $\bar{S}_{g,c}^0$ – среднемолярная стандартная ($C = 1$) энтропия идеального адсорбируемого газа. Следует подчеркнуть, что стандартизация здесь производится иначе, чем в [2–4], и определяется условиями хроматографического эксперимента, а также принятым постулатом. При выводе основных уравнений предполагается, что все изменение интегральной энтропии при адсорбции

$$\Delta \bar{S}_1^s = \bar{S}_1^s - \bar{S}_g^s = -\bar{q}_{диф,1}/T,$$

где $\bar{q}_{диф,1} = q_{st,1} - RT$ полностью определяется потерей одной поступательной степени свободы при переходе из газа в адсорбированное состояние (двумерный идеальный газ), т.е. принимается, что $\bar{S}_{пост}^{(3)} - \bar{S}_{пост}^{(2)} = -\Delta \bar{S}_1^s$. Методами статистической термодинамики получены [5, 6] следующие соотношения:

$$\bar{S}_{пост}^{(3)} - \bar{S}_{пост}^{(2)} = R \ln K_{1,c} + R \ln(MT)^{1/2} + 56.95, \quad (3)$$

где константа $K_{1,c}$ выражена в $\text{см}^3/\text{м}^2$, а энтропия в Дж/моль·К, M – масса 1 моля адсорбата, и

$$-\Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0}(\text{теор}) = R\ln(MT)^{1/2} + 56.95 + R. \quad (4)$$

Здесь использованы термодинамические соотношения для области Генри [5]

$$\Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0} = R\ln K_{1,c} + \Delta\bar{S}_1^s \quad (5)$$

$$\bar{S}_1^{s^0} = \bar{S}_1^{s^0} + R \quad (6)$$

Величина $\Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0}(\text{эксп})$ обычно определяется в хроматографическом эксперименте из зависимости $\ln V_A'$ от $1/T$, которую представляют приближенно в виде

$$\ln V_A' = B/T + A, \quad (7)$$

где коэффициенты A и B не зависят от температуры, причем

$$A = \frac{\Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0}(\text{эксп})}{R} + 1; \quad B = \bar{q}_{\text{диф},1}'/R. \quad (8)$$

Стандартную энтропию $\Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0}(\text{эксп})$ нужно сравнить с энтропией $\Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0}(\text{теор})$, определяемой уравнением (4), и на основании этого сравнения можно будет судить о том, соответствует ли реальная адсорбционная система принятой модели идеального двумерного газа. Такое сравнение было проведено в [6, 7] для 90 систем «углеводород – графитированная термическая сажа (ГТС)», причем были рассмотрены как алифатические, так ароматические углеводороды, и в [8] для 35 систем «гетероциклические органические соединения, содержащие кислород, серу и селен – ГТС». Оказалось, что для подавляющего большинства систем $\Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0}(\text{эксп}) \cong \Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0}(\text{теор})$. В немногих случаях наблюдающиеся отклонения в большую или меньшую сторону не очень велики и могут быть объяснены особенностями структуры соответствующих молекул, хотя скорее всего они связаны с уменьшением точности хроматографического эксперимента и возникновением систематических погрешностей по мере увеличения температуры опытов.

В настоящей работе проведены расчеты $\Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0}(\text{теор})$ по формуле (4) для 55 кислородсодержащих соединений (спиртов, альдегидов, кетонов и простых эфиров), адсорбированных на ГТС. Результаты сравнения $\Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0}(\text{теор})$ и $\Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0}(\text{эксп})$ приведены в таблице. Экспериментальные данные взяты из работ [9–11].

Перед тем как проводить сопоставление $\Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0}(\text{теор})$ и $\Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0}(\text{эксп})$, нами была заново проведена математичес-

Сравнение $-\Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0}(\text{теор})$ и $-\Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0}(\text{эксп})$ в Дж/моль·К для кетонов

Вещество	M	T _{ср} , K	$-\Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0}(\text{эксп})$	$-\Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0}(\text{теор})$	$\bar{q}_{\text{диф},1}'$, кДж/моль
Ацетон	58	331.4	95.4	106.2	26.9
Метилэтилкетон	72	349.4	101.5	107.3	32.9
Метилбутилкетон	100	431.4	103.7	109.6	42.9
Метилизобутилкетон	100	405.7	105.4	109.4	41.3
Окись мезитила	98	413.0	112.8	109.4	47.5
Ацетилацетон	100	411.0	110.9	109.4	44.9
Этилбутилкетон	114	467.4	111.5	110.5	49.2
Метилизоамилкетон	114	450.7	107.7	110.3	47.0
Этилизоамилкетон	128	475.1	108.4	111.0	50.5
Дипропилкетон	114	464.9	106.7	110.5	46.6
Метилгексилкетон	128	469.4	114.5	111.0	54.8
Метилгептилкетон	142	477.3	123.0	111.5	62.3
Дибутилкетон	142	477.3	119.2	111.5	59.7
Циклопентанол	84	382.8	99.8	108.4	34.8
Циклогексанол	98	400.6	100.0	109.2	37.8

кая обработка первичных экспериментальных данных, приведенных в [11]. Такие первичные данные имеются в [11] не для всех систем. Системы, для которых они отсутствуют, обозначены в таблице звездочкой (*). Выяснилось, что все значения $\Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0}(\text{эксп})$, приведенные в [11] и перешедшие в [9, 10, 12], по неизвестной причине, которую мы не смогли установить, завышены по абсолютной величине примерно на одно и то же число. Среднее (по всем системам) значение этого числа равно ~10.6 Дж/моль·К. Это значение использовали как поправку в тех случаях, когда отсутствовали первичные данные*. В результате обработки было также обнаружено, что получаемые термодинамические характеристики определяются с большей, чем обычно, погрешностью, возможно, из-за специфики адсорбции кислородсодержащих соединений на ГТС. Для большинства систем

$$|\Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0}(\text{эксп})| < |\Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0}(\text{теор})|$$

но существует немало систем, для которых справедливо обратное соотношение, так что выявить какую-то тенденцию, а также оценить значимость отклонений в данном случае не представляется возможным. Учитывая сказанное, можно, по-видимому, утверждать, что в пределах достигнутой точности эксперимента

*Эту поправку нужно внести и в значения $\Delta\bar{S}_{1,c}^{s^0}(\text{эксп})$, приведенные в [12 (таблица)].

Сравнение $-\Delta\bar{S}_{1,c}^{s,0}$ (теор) и $-\Delta\bar{S}_{1,c}^{s,0}$ (эксп) в Дж/моль·К для спиртов, альдегидов и простых эфиров

Вещество	М	T_{cp} , К	$-\Delta\bar{S}_{1,c}^{s,0}$ (эксп)	$-\Delta\bar{S}_{1,c}^{s,0}$ (теор)	$\bar{q}_{диф,1}^s$, кДж/моль
С п и р т ы					
Аллиловый	58	328.7	94.1	104.8	26.9
<i>n</i> -Пропиловый	60	328.7	97.9	106.4	28.5
<i>изо</i> -Пропиловый	60	330.2	98.5	106.4	28.0
<i>n</i> -Бутиловый	74	349.4	104.3	107.5	34.8
<i>изо</i> -Бутиловый	74	349.4	98.0	107.5	31.4
<i>втор.</i> -Бутиловый	74	349.4	97.9	107.5	31.6
<i>трет.</i> -Бутиловый	74	349.4	99.2	107.5	30.2
<i>n</i> -Амиловый	88	403.4	104.9	108.7	39.8
<i>изо</i> -Амиловый	88	395.5	98.5	108.7	35.7
<i>втор.</i> -Амиловый	88	398.1	99.3	108.6	36.1
<i>трет.</i> -Амиловый	88	392.7	95.4	108.7	32.7
Циклопентанол	86	370.6	101.1	108.4	33.9
<i>n</i> -Гексиловый	102	428.2	109.6	109.7	45.6
Циклогексанол	100	393.0	97.8	109.1	38.8
<i>n</i> -Гептиловый	116	474.8	114.3	110.6	51.9
А л ь д е г и д ы					
Пропионовый	58	330.2	98.3	106.2	28.1
<i>n</i> -Масляный	72	354.4	97.4	107.4	31.1
<i>изо</i> -Масляный	72	351.4	96.9	107.4	30.1
Кротоновый	70	366.8	102.6	107.5	36.5
<i>n</i> -Валериановый	86	398.2	101.4	108.7	36.9
<i>изо</i> -Валериановый	86	393.1	100.0	108.6	36.4
<i>n</i> -Капроновый	100	408.2	107.0	109.4	43.1
<i>n</i> -Гептиловый	114	442.8	108.3	110.1	47.7
<i>n</i> -Каприловый	128	468.6	116.9*	111.0	55.9
<i>n</i> -Пеларгоновый	142	464.4	115.2*	111.4	59.0
П р о с т ы е э ф и р ы					
Диметиловый	46	250.7	100.3*	104.1	24.6
Диэтиловый	74	351.5	97.3	107.8	31.0
Этилвиниловый	72	349.3	98.2*	107.4	31.6
Окись пропилена	58	334.7	99.4*	106.3	27.3
Тетрагидрофуран	72	351.4	96.7*	107.4	29.7
Днизопропиловый	102	425.7	97.0*	109.6	36.5
Дипропиловый	102	405.6	102.1	109.4	41.1
Бутилвиниловый	100	398.1	106.0	109.3	40.4
Диаллиловый	98	405.6	103.8	109.2	40.9
Диоксан	88	430.7	98.7*	109.1	37.6
Днизобутиловый	130	455.8	109.0	110.9	50.0
Днibuтиловый	130	460.7	110.9	111.0	52.2
Метилфениловый	108	458.2	113.6*	110.2	51.7
Диамиловый	158	474.4	122.6	111.9	65.5
Днизоамиловый	158	477.3	117.8	111.9	61.0

*Отсутствуют первичные экспериментальные данные.

практически для всех систем, приведенных в таблице, а также рассмотренных в [12], модель двумерного идеального газа является хорошим приближением в области Генри.

На основании всей совокупности результатов, полученных в результате расчетов [6–8, 12–13], можно сделать вывод о том, что для адсорбции самых разных веществ на ГТС при повышенных (по сравнению с обычными адсорбционными экспериментами) температурах адсорбированное вещество можно с достаточно хорошим приближением уподобить идеальному двумерному газу. Это означает, что молекулы разной структуры не чувствуют «энергетический рельеф» поверхности ГТС.

В заключение необходимо сделать следующее замечание. Все расчеты $\Delta\bar{S}_{1,c}^{s,0}$ (теор) были отнесены к средней температуре T_{cp} интервала, использованного в эксперименте для определения А. Согласно (8), величина $\Delta\bar{S}_{1,c}^{s,0}$ (эксп) считается независимой от температуры, т.е. разность теплоемкостей адсорбированного вещества и газа $\Delta\bar{C}_{1,v}^s \cong 0$. Зависимость $\Delta\bar{S}_{1,c}^{s,0}$ (теор) от T определяется уравнением (4), согласно которому $\Delta\bar{C}_{1,v}^s = -R/2$. Это очень небольшая величина по сравнению с реальным значением $\Delta\bar{C}_{1,v}^s$, составляющим десятки Дж/моль·К [14]. Таким образом, можно сказать, что приближения в уравнениях (4) и (7) согласуются друг с другом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М., 1986.
2. Резников С.А. // ЖФХ. 1994. **68**. С. 382.
3. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. М., 1962.
4. Кембол Ч. Катализ. Вопросы теории и методы исследования. 1955. С. 256.
5. Лопаткин А.А. // РХЖ. 1996. **40**. С. 5.
6. Лопаткин А.А. // ЖФХ. 1997. **71**. С. 916.
7. Калашникова Е.В., Лопаткин А.А. // ЖФХ. 1997. **71**. С. 1140.
8. Лопаткин А.А., Даллакян П.Б. // ЖФХ. 1997. **71**. С. 1333.
9. Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Makogon A.M., Shcherbakova K.D. // Chromatographia. 1975. **8**. P. 399.
10. Bezuz A.G., Kiselev A.V., Makogon A.M., Model E.I., Shcherbakova K.D. // Chromatographia. 1974. **7**. P. 246.
11. Макогон А.М. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1974.
12. Kalashnikova E.V., Lopatkin A.A., Makogon A.M. // Mendeleev Commun. 1997. P. 121.
13. Калашникова Е.В., Лопаткин А.А. // Изв. РАН. Сер. химическая. 1997. С. 130.
14. Рудницкая Т.А., Лопаткин А.А. // ЖФХ. 1997. **71**. С. 585.