

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



С413Г
А-374

22/ix-75
P12 - 8943 e
+

Б.Айхлер, И.Звара

3590/2-75

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ
ИЗ ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ.

I. Основные положения

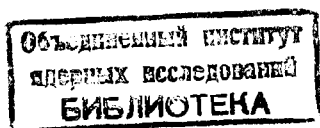
1975

P12 - 8943

Б.Айхлер, И.Звара

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ
ИЗ ТЕРМОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ.**

1. Основные положения



Результаты термохроматографических исследований с хлоридами меченых элементов, интерпретированные с точки зрения молекулярно-динамических представлений об адсорбционном равновесии, позволили Зваровой и др.^{/1/} и Меринису и др.^{/2/} оценить теплоты адсорбции некоторых хлоридов металлов на материале колонки.

В работе^{/1/} теплота адсорбции вычислялась из величины отношения радиоактивности отдельных участков единичной длины на высокотемпературной ветви зоны осаждения, полученной в режиме фронтальной термохроматографии, к концентрации активности в газовой фазе, т.е. фактически из данных об адсорбционном равновесии. В работе^{/2/} теплота адсорбции определялась по скорости перемещения зоны адсорбции при проявительной термохроматографии.

Как известно^{/13/} во всех вариантах газоадсорбционной хроматографии скорость перемещения зоны адсорбции определяется главным образом теплотой адсорбции соединения на материале колонки. Если известны значения теплот адсорбции компонентов смеси, можно подобрать оптимальные параметры процессов транспорта через изотермическую колонку, сделать оценку селективности разделения и эффективности разделения при адсорбции компонентов на температурном градиенте^{/3,4,5/} Эта возможность особенно важна при разработке методов разделения продуктов ядерных реакций. В настоящей работе выведены некоторые соотношения, связывающие экспериментальные данные термохроматографических исследований в колонках с постоянным температурным градиентом /т.е. с линейным ходом температуры/ с теплотами адсорбции разделяемых веществ.

Экспериментальная установка для изучения термохроматографических процессов состоит из колонки, вставленной в нагревательное устройство, которое обеспечивает стационарный температурный градиент. Через колонку пропускается газ-носитель в направлении уменьшения температуры. При температуре T среднее время пребывания адсорбированных молекул на поверхности определяется, согласно Френкелю^{6/}, уравнением

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{E_d/RT}, \quad /1/$$

где τ_0 - период колебаний адсорбированной молекулы перпендикулярно поверхности / $\tau_0 \approx 10^{-13} - 10^{-12}$ с/, который, вообще говоря, зависит от температуры и E_d - энергия активации десорбции.

На свободную беспорядочную диффузию десорбированных молекул накладывается конвективный поток газ-носителя. Поэтому увеличивается вероятность их транспортировки в направлении более низких температур. При соприкосновении с твердой фазой акты адсорбции - десорбции повторяются. Частота их уменьшается с уменьшением температуры в соответствии с уравнением /1/, и вследствие этого с уменьшением температуры скорость транспорта частиц падает.

Из-за непрерывного движения газовой фазы состояние равновесия не достигается и транспорт частиц никогда не прекращается. К моменту окончания эксперимента имеет место некоторое распределение компонентов вдоль колонки, "внутренняя хроматограмма" и общее время удерживания t_r совпадают с продолжительностью опыта.

Как известно, скорость передвижения адсорбционной зоны в случае идеальной линейной газовой хроматографии описывается дифференциальным уравнением^{13/}:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{u}{1 + K_i}, \quad /2/$$

где z - координата, u - линейная скорость газа-носителя и K_i - исправленный коэффициент распределения.

Это уравнение справедливо в предположении, что адсорбционное равновесие наступает практически мгновенно, что можно пренебречь процессами диффузии и что коэффициент распределения не зависит от общей концентрации адсорбата. В случае хроматографирования радиоактивных веществ без носителей последнее условие выполняется, другие предположения могут выполняться на практике лишь приблизительно.

Уравнение /2/ позволяет описать транспорт в колонке с температурным градиентом, если известны функциональные зависимости z , u и K_i от температуры. Связь между K_i и константой адсорбционного равновесия K_a /см/ можно представить как:

$$K_i = \frac{s_1}{v_1} \cdot K_a, \quad /3/$$

где s_1 - поверхность неподвижной фазы на единицу длины колонки и v_1 - свободный объем колонки на единицу длины.

Константу адсорбционного равновесия можно представить через изменение стандартной энтальпии ΔH_a° и изменение стандартной энтропии ΔS_a° :

$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right). \quad /4/$$

Зависимостью ΔS_a° и ΔH_a° от температуры будем в дальнейшем пренебрегать.

С другой стороны, если поверхностная концентрация адсорбата низка и коэффициент конденсации равен 1, то из молекулярно-динамических представлений^{12,14/} следует:

$$K_a = \tau_0 \left(\frac{RT}{2\pi M}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right), \quad /5/$$

где M - молекулярный вес.

Видно, что уравнения /4/ и /5/ совпадают, если

$$\Delta S_a^\circ = R \ln \left[\tau_0 \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} \right]. \quad /6/$$

Для вывода уравнения, связывающего теплоту адсорбции, общий удерживаемый объем и температуру осаждения в колонке требуется интегрирование уравнения /2/. Обозначим координату точки осаждения z_A . Время удерживания, очевидно, равно:

$$t_r = \int_0^{z_A} \frac{1 + K_i}{u} dz. \quad /7/$$

Вследствие перепада давления и изменения температуры вдоль колонки линейная скорость газа-носителя u зависит от координаты. В дальнейшем градиент давления учитываться не будет. Тогда

$$u = u(T) = \frac{u_0 \cdot T}{T_0}, \quad /8/$$

где u_0 измерено при T_0 ; примем $T_0 = 298^\circ \text{K}$.

Удобно также пользоваться величинами объемной скорости газа-носителя и удерживаемого объема, приведенными к T_0 , которые обозначим соответственно \bar{v}_0 и $V_{r,0}$. Имеют место очевидные соотношения

$$V_{r,0} = \bar{v}_0 \cdot t_r = v_l \cdot u_0 \cdot t_r. \quad /9/$$

Рассмотрим случай линейного падения температуры вдоль колонки:

$$T = T(z) = T_s + az,$$

где T_s - температуры стартовой позиции, a - градиент температуры ($a < 0$). Обозначим температуру осаждения /максимума пика на термохроматограмме/ через T_A .

Тогда

$$t_r = \frac{1}{a} \int_{T_s}^{T_A} \frac{1 + K_i}{u} dT. \quad /10/$$

Подставляя /3/, /4/ и /8/ в уравнение /10/, получим:

$$t_r = \frac{T_0}{a \cdot u_0} \cdot \int_{T_s}^{T_A} \frac{dT}{T} + \frac{s_l \cdot T_0 \cdot \exp(\Delta S_a^\circ / R)}{v_l \cdot a \cdot u_0} \int_{T_s}^{T_A} \frac{e^{-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}}}{T} dT \quad /11/$$

и, окончательно :

$$t_r = \frac{T_0}{a \cdot u_0} \ln \frac{T_A}{T_s} + \frac{s_l \cdot T_0 \cdot \exp(\Delta S_a^\circ / R)}{v_l \cdot a \cdot u_0} \left[\text{Ei}^* \left(\frac{-\Delta H_a^\circ}{RT_s} \right) - \text{Ei}^* \left(\frac{-\Delta H_a^\circ}{RT_A} \right) \right], \quad /12/$$

где $\text{Ei}^*(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt$ - так называемая интегральная показательная функция /11/.

В практически встречающихся условиях первым членом в /11/ можно пренебречь. Тогда, подставляя $v_0 = v_l \cdot u_0$:

$$t_r = \frac{s_l \cdot T_0}{a \cdot \bar{v}_0} \cdot e^{\frac{\Delta S_a^\circ}{R}} \left[\text{Ei}^* \left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT_s} \right) - \text{Ei}^* \left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT_A} \right) \right]. \quad /13/$$

Путем аналогичных выкладок, подставляя /3/ и /5/ в /10/, получим

$$t_r = \frac{s_l \cdot T_0}{\bar{v}_0 \cdot a} \cdot \tau_0 \left(\frac{RT_A}{2\pi M} \right)^{1/2} \left[\text{Ei}^* \left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT_s} \right) - \text{Ei}^* \left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT_A} \right) \right]. \quad /14/$$

При выводе уравнения /14/ величина $\tau_0 \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2}$ считалась постоянной ($T = T_A$).

ОБСУЖДЕНИЯ И ВЫВОДЫ

1.

С помощью уравнений /9/, /12/, /13/ и /14/ можно решать поставленную в настоящей работе задачу о нахождении энтальпии адсорбции по температуре осаждения на термохроматограмме и, наоборот, предсказать поведение соединения в условиях конкретного термохроматографического опыта.

Уравнение /13/ можно записать как

$$\log \left[- \frac{t_r \cdot \bar{v}_0 \cdot a}{s_1 \cdot T_0 \exp(\Delta S_a^\circ / R)} \right] = \log \left[E_i^* - \frac{\Delta H_a^\circ}{RT_A} \right] - E_i^* \left(- \frac{\Delta H_a^\circ}{RT_s} \right) \quad /15/$$

Выражение в правой части уравнения /15/ представлено на рис. 1 как функция температуры осаждения и энтальпии адсорбции для значений $\Delta H_a^\circ \leq 70$ ккал/моль и для стартовых температур $1273^\circ K$ и $1523^\circ K$. Если известно значение выражения в левой части, тогда интерполяцией по диаграмме на рис. 1 можно определить значение энтальпии адсорбции, соответствующее экспериментально найденной температуре осаждения T_A .

Однако в левую часть уравнения /15/ входят не только характеристики условий термохроматографического эксперимента, но и значение энтропии адсорбции. Поэтому необходимо обсудить возможности ее оценки. Величина ΔS_a° должна зависеть от природы адсорбата и от температуры. Интересно сравнить $\Delta S_{a,0}^\circ$ с энтропией десублимации чистых веществ: $S_{кр}^\circ - S_{г}^\circ$.

На рис. 2 представлены литературные данные по $S_{298,кр}^\circ$ и $S_{298,г}^\circ$ /станд. давл. 1 ат/ для некоторых хлоридов /15/. Там же указаны /кружки/ величины разности энтропий в двух состояниях. Для сравнения представле-

на также "идеальная" функция $\Delta S_{a,0}^\circ = R \ln \left[\tau_0 \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} \right]$

/см. ур. /6//; принято $\tau_0 = 2.10^{-13}$, что представляет оценку этой величины для кварца в качестве адсорбента. Можно показать, что $\Delta S_{a,0}^\circ + R/2$ равняется

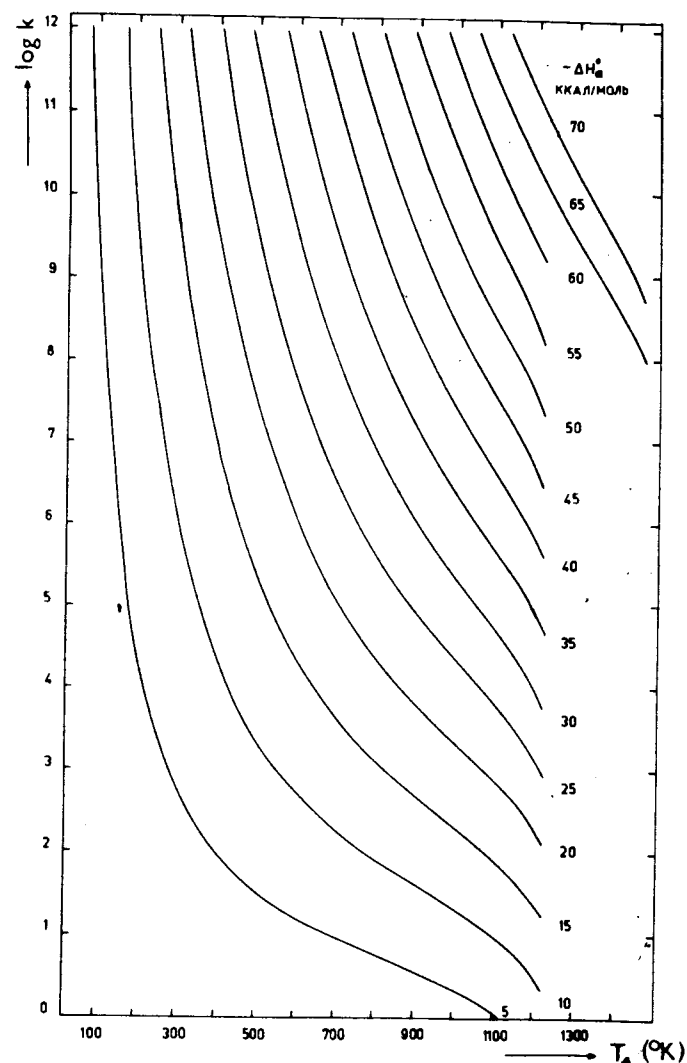


Рис. 1. Диаграмма для определения ΔH_a° по значениям T_A ($^\circ K$) и k , где $\log k = \log \left[\frac{-aV_{r,0}}{s_1 T_0 \exp(\Delta S_a^\circ / R)} \right]$.
См. уравнение /12/ и объяснения в тексте.

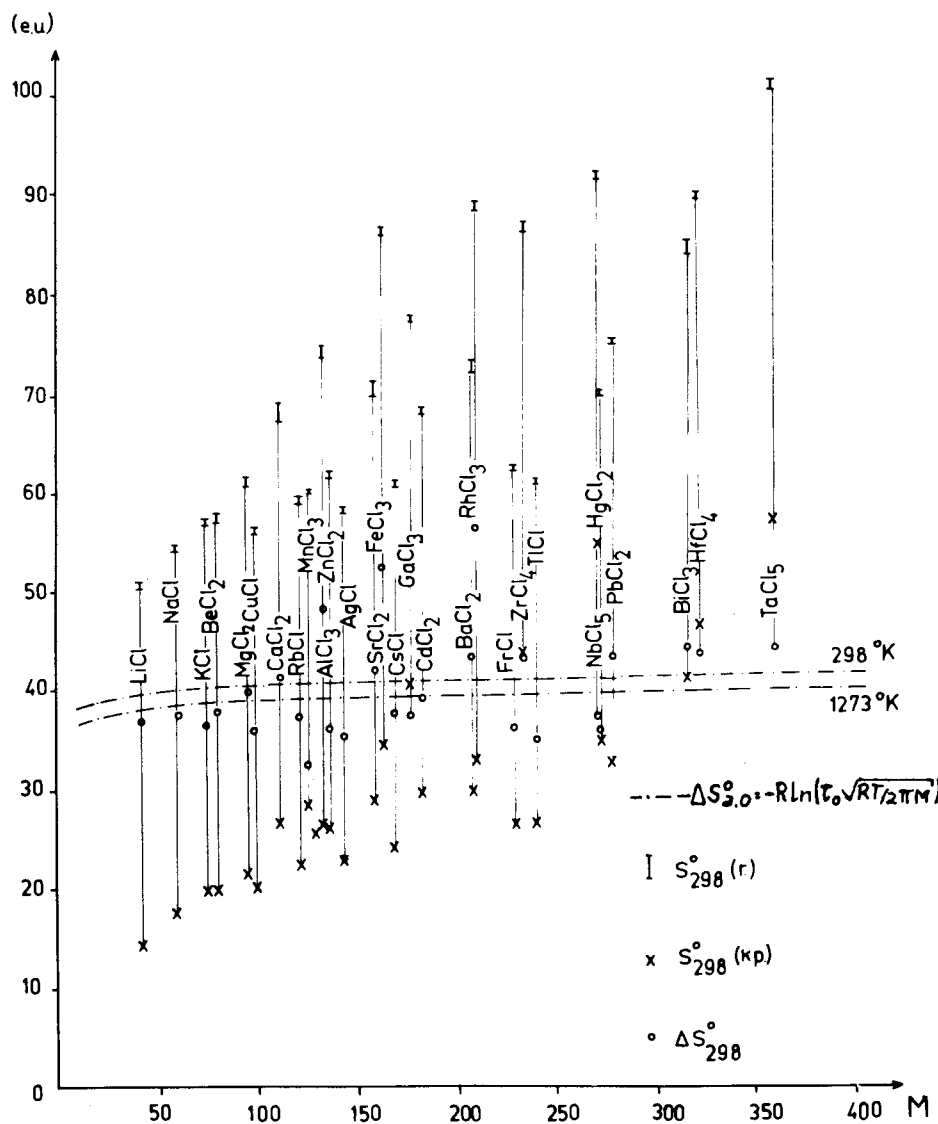


Рис. 2. Величина стандартной /давл. 1 ат/ абсолютной энтропии кристаллических и газообразных хлоридов /15/, энтропии десублимации и график $\Delta S_{a,0}^{\circ}$ в зависимости от молекулярного веса.

изменению энтропии при переходе идеального газа /станд. давл. 1дин/см²/ в двухмерный газ /1дин/см/, молекулы которого совершают гармонические колебания с частотой $\frac{1}{\tau_0}$ /15/.

Такое представление о состоянии молекул в адсорбированном слое, по-видимому, близко к действительной картине физической адсорбции и поэтому использование $\Delta S_{a,0}^{\circ}$ в качестве оценки ΔS_a° допустимо.

Как видно из рис. 2, величины энтропии десублимации колеблются в довольно широком интервале, однако группируются вблизи графика функции $\Delta S_{a,0}^{\circ}$, которая слабо зависит от температуры и молекулярного веса. /Это случайное совпадение, так как сравниваемые величины относятся к неодинаковым стандартным состояниям/. При этом нужно иметь в виду, что некоторые большие отклонения энтропии десублимации от "среднего" значения обусловлены структурными особенностями твердой фазы или ассоциацией молекул в газовой фазе /см. случаи $AlCl_3$, $FeCl_3$, $RhCl_3$ /. Такие эффекты имеют место только для макроколичеств веществ. Можно предположить, что в случае адсорбции следовых количеств этих же соединений подобные структурные эффекты не могут проявиться и диапазон колебаний величин ΔS_a° , по-видимому, существенно уже, чем для $S_{кр}^{\circ} - S_{г}^{\circ}$. Можно ожидать, что "средние" представительные значения энтропии десублимации для данного класса соединений /элементы, окислы, хлориды . . ./ или же значения $\Delta S_{a,0}^{\circ}$ представляют лучшую оценку для ΔS_a° , чем индивидуальные значения $S_{кр}^{\circ} - S_{г}^{\circ}$ для рассматриваемых соединений.

На рис. 3 представлены значения ΔH_a° , соответствующие указанным температурам осаждения T_A , в зависимости от ΔS_a° и s_1 . Значения ΔH_a° вычислялись из уравнения /13/ при следующих параметрах: $t_v = 60$ мин, $\bar{v}_0 = 20$ мл/мин; $a = -20$ град.см⁻¹. Зависимость ΔH_a° от ΔS_a° вычислена при $s_1 = 10$ см²/см и зависимость ΔH_a° от s_1 при $\Delta S_a^{\circ} = -41,5$ кал.моль⁻¹град⁻¹.

Из рис. 3 можно получить представление о том, как влияют ошибки в оценке ΔS_a° на результат вычисления

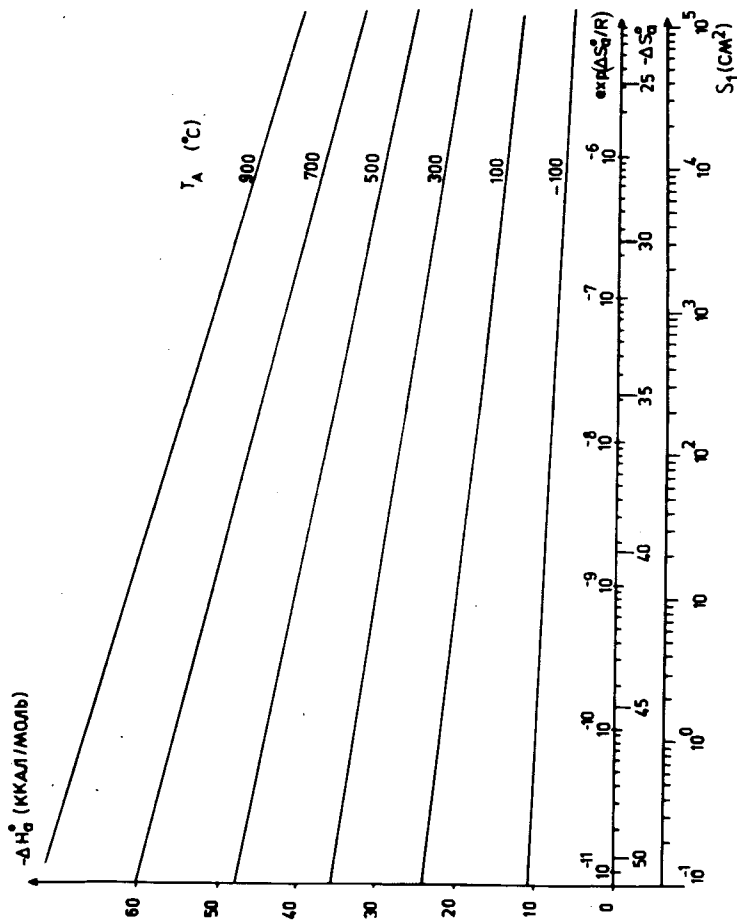


Рис. 3. Энthalпия адсорбции, вычисленная по уравнению /13/ из значений T_A в зависимости от величины энтропии адсорбции ΔS_a^0 и от поверхности стационарной фазы на единицу длины колонки S_1 . Значения параметров см. в тексте.

ΔH_a^0 . Естественно, что этот метод не может дать истинные значения ΔH_a^0 в силу сделанных предположений и необходимости оценки ΔS_a^0 . Однако он безусловно позволяет получить для компонентов разделяемой смеси самосогласованный набор некоторых эффективных значений теплот адсорбции, который может быть использован для проектирования методов разделения.

II.

Меринис^{/2/}, проделав выкладки и упрощения, похожие на вывод уравнения /14/, получил для случая экспоненциального температурного режима колонки

$$T = T_s \cdot e^{-az}$$

где a - постоянный параметр /т.е. $\frac{dT}{dz} = -aT$ /, уравнение

$$t_r = \frac{S_1 \cdot RT_0 \cdot \tau_0}{\bar{v}_0 \cdot a \cdot (-\Delta H_a^0)} \left(\frac{RT_A}{2\pi M} \right)^{1,2} \left(e^{-\frac{\Delta H_a^0}{RT_A}} - e^{-\frac{\Delta H_a^0}{RT_s}} \right) \quad /16/$$

Это уравнение можно использовать для вычисления ΔH_a^0 подобно тому, как нами используется уравнение /13/ и /14/. Но авторы^{/2/} на практике воспользовались тем, что, опуская в правой части уравнения /16/

относительно малую величину $e^{-\frac{\Delta H_a^0}{RT_s}}$, уравнение можно свести к виду:

$$\ln t_r = -\frac{\Delta H_a^0}{RT_A} + K$$

и определить ΔH_a^0 из наклона кривой $\ln t_r = f(1/T_A)$. Однако экспериментально трудно проследить изменение T_A в достаточно широком диапазоне, и поэтому найденные значения ΔH_a^0 могут быть очень неточными из-за ошибок определения T_A . /Нужно учесть, что термохроматографическая зона имеет конечную ширину и часто несимметричную форму/. Все это приводит к малой точности значений, найденных этим методом. Прямое использование уравнения /16/ нам кажется предпочтительным.

Можно еще упомянуть, что если воспользоваться для $Ei^*(x)$ "асимптотическим разложением" /11/ для $x \gg 1$

$$Ei^*(x) = \frac{e^x}{x} \left(1 + \frac{1!}{x} + \frac{2!}{x^2} + \dots \right) \quad /17/$$

и взять только его первый член, то уравнение /14/ сводится к /16/. При этом $a = -aT$. Физический смысл этого совпадения ясен: время удерживания в основном "реализуется" в непосредственной близости T_A , так как скорость движения зоны зависит от температуры очень резко. На коротком отрезке экспонента и прямая приблизительно совпадают.

III.

Из экспериментальных исследований известно, что при постоянном t_r в ряде случаев имеет место линейная корреляция T_A с энтальпией возгонки /или испарения/ соединений. Уравнения, выведенные выше, позволяют понять эту закономерность и использовать ее для самой предварительной оценки теплоты адсорбции по данным о теплоте возгонки.

Член $Ei^*\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT_s}\right)$ в правой части уравнения /14/ практически всегда относительно мал и им можно пренебречь. Величина $(T_A/M)^{1,2}$, которая зависит от природы адсорбата, изменяется в довольно узком диапазоне значений, а t_r по условию фиксировано. Поэтому в еще более грубом приближении

$$Ei^*\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT_A}\right) = \text{const.}$$

Взяв первый член ряда /17/ и логарифмируя, получаем:

$$\ln\left(\frac{RT_A}{-\Delta H_a^\circ}\right) - \frac{\Delta H_a^\circ}{RT_A} = \text{const.}$$

Первый член этого выражения существенно меньше второго. Считая его постоянным, получаем, что для любого вещества при одинаковых условиях термохроматографического эксперимента в первом приближении должно быть справедливо отношение

$$T_A = c(-\Delta H_a^\circ). \quad /18/$$

При рассмотрении кругового процесса для адсорбата: твердая фаза - идеальный газ - адсорбированное состояние - твердая фаза можно ввести /9,10/ некоторую "чистую" энтальпию адсорбции $\Delta H_{\text{нетто}}^\circ$, так что

$$\Delta H_a^\circ = -\Delta H_{\text{возг}}^\circ + \Delta H_{\text{нетто}}^\circ. \quad /19/$$

Если бы $\Delta H_{\text{нетто}}^\circ$ была константой, то из последних двух уравнений следовало бы уравнение прямой:

$$T_A = c(\Delta H_{\text{возг}}^\circ - K). \quad /20/$$

Как было отмечено выше, эксперимент показывает, что имеют место линейные корреляции типа /20/. Поэтому, определив по данным о нескольких веществах данного класса значение K , которое представляет тогда некоторое усредненное значение величин $\Delta H_{\text{нетто}}^\circ$, можно воспользоваться уравнением /19/ для оценки энтальпии адсорбции. Вследствие очень грубых упрощений и допущений при выводе /19/, оценка ΔH_a° по энтальпии возгонки не может быть сколько-нибудь точной.

Выведенные в настоящей работе соотношения могут быть полезны при анализе имеющегося экспериментального материала по термохроматографии следовых количеств соединений радиоэлементов. Эти формулы позволяют, в частности, сопоставлять результаты по температурам осаждения, полученные при разных экспериментальных условиях.

Литература

1. Т.С.Зварова, Ю.Т.Чубурков, И.Звара. Препринт ОИЯИ, Р6-4130, Дубна, 1968.
2. J.Merinis, G.Boussieres. *Radiochim. Acta*, 12, 140 (1969).
3. И.Звара, Ю.Т.Чубурков, В.З.Белов и др. Препринт ОИЯИ, Д7-4542, Дубна, 1969; *Радиохимия*, 12, 565 /1970/.
4. И.Звара, В.З.Белов, Ю.С.Короткин и др. Сообщение ОИЯИ, Р12-5120, Дубна, 1970.
5. И.Звара, В.З.Белов, В.П.Доманов и др. Препринт ОИЯИ, Д12-5845, Дубна, 1971; *Радиохимия*, 14, 119 /1972/.
6. J.Frenkel. *Z.Phys.*, 26, 117 (1924).
7. A.T.James, A.J.P.Martin. *Biochem.J.*, 50, 679 (1952).
8. G.Horlick, W.E.Morris, H.W.Habgood. *Anal.Chem.*, 38, 7 (1966).
9. S.Brunauer, P.H.Emmet, E.Teller. *J.Am.Chem.Soc.*, 60, 309 (1938).
10. S.J.Gregg, K.S.W.Sing. *Adsorption, Surface and Porosity Acad. Press, London - New York, 1967.*
11. Е.Янке, Ф.Эмке, Ф.Лет. Специальные функции, формулы, графики, таблицы. М., Наука, 1964.
12. J.H. DeBoer. *The Dynamic Character of Adsorption. Oxford Univ.Press., London, 1953.*
13. E.Leibnitz, H.G.Struppe. *Handbuch der Gas-Chromatographie. Geest und Portig, Leipzig, 1970.*
14. P.Zwietering, P.W.Van Krevelin. *Fuel*, 33, 331(1954).
15. М.Х.Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., Химия, 1968.
16. Э.А.Мельвин-Хьюз. *Физическая химия. М., ИЛ., 1962, с. 838.*

Рукопись поступила в издательский отдел
9 июня 1975 года.