



УДК 543.544

## Связь энергии адсорбции с индексом Ковача, вытекающая из теории обобщенных зарядов

Долгоносов А.М.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва*

Поступила в редакцию 13.02.2015 г.

На базе теории обобщенных зарядов выводится простое неэмпирическое аналитическое выражение, связывающее энергию адсорбции с индексом Ковача.

**Ключевые слова:** хроматография, индекс Ковача, энергия адсорбции, теория обобщенных зарядов, межмолекулярные взаимодействия.

## Relation between adsorption energy and Kovats' index following from theory of generalized charges

Dolgonosov A.M.

*GEOKHI RAS, Moscow*

Developed by our scientific group, the theory of generalized charges (TGC) has shown its simplicity and performance for description of intermolecular interactions and adsorption [1-10]. It is well-known that chromatographic behavior of substances depends on adsorption energy. This relation is very complex, demanding, on the one hand, statistic integrals considering, in which the multiformity of adsorbed molecule states, their dependence on angles and coordinates, shape of molecule etc., are included. On the other hand, determination of adsorption energy is usually realized using sufficiently rough principle of atom-atomic potentials that makes the procedure of binding energy with molecular structure very complicated and devoid of prognosis capacity, because it demands many empirical nontransferable parameters. However, surprisingly it may seem, between those complex terms of chromatography and thermodynamics one can establish very simple and sufficiently precise relations. This is possible due to TGC – its new view on the adsorption theory. TGC deduces a set of very convenient nonlinear relations without empirical parameters.

During present investigation the relation between Kovats' index and enthalpy of adsorption process in the Henry law area is defined. This binding reaches by mean of value  $Q_I = (0.06I + 2)^{3/4}$ , that has meaning of the generalized charge for the case of non-polar interaction on the smooth surface and for large Kovats' indices (greater than 400).

With precision to experimental standard deviation of 3-4%, the reference data [14,15] allows us to obtain values of the standard adsorbent energy for the graphitized thermal black ( $U_{0A} = -2.40$  kJ/mol) and chromatographic phase OV-1 ( $U_{0A} = -1.70$  kJ/mol).

However, the main exclusion is that the regularity based on deduced relations works for various molecules including cyclic and aromatic molecules. Universality of this regularity view allows us to spread it to more complex interactions: for example, to polar molecules and adsorbents. This very convenient regularity has been used for development of new polarity determination method for chromatographic phases in our previous work [17].

**Keywords:** chromatography, Kovats' index, adsorption energy, theory of generalized charges, intermolecular interactions

## Введение

Теория обобщенных зарядов, разрабатываемая нашей группой, показала свою простоту и эффективность при описании межмолекулярных взаимодействий и адсорбции [1-10]. Хорошо известно, что знание характеристик ван-дер-ваальсовых сил позволяет определить физико-химические свойства и механизмы поведения веществ. В частности, хроматографическое поведение веществ зависит от энергии адсорбции. Эта связь – сложная, требующая, с одной стороны, рассмотрения статистических интегралов, в которых заложена многозначность состояний адсорбции молекулы, их зависимость от углов и координат, формы молекулы и т.п. С другой стороны, определение энергии адсорбции обычно проводится с использованием довольно грубого принципа атом-атомных потенциалов, что усложняет процедуру установления связи энергии со строением молекулы поиском многочисленных и малопереносимых эмпирических параметров и делает весь расчет трудоемким и лишенным предсказательной силы. Тем удивительнее обнаруживать очень простые и достаточно точные отношения между сложными понятиями хроматографии и термодинамики, обязанные своим существованием новому взгляду на теорию адсорбции. К нему приводит теория обобщенных зарядов, которая, отказываясь от линейных аппроксимаций, выводит весьма эффективные нелинейные соотношения без эмпирических параметров.

В этой работе, оставляя за скобками фундаментальные аспекты, связанные с выводом уравнений теории обобщенных зарядов (с чем можно познакомиться в книге [1]), я постараюсь показать наглядность и пользу теории обобщенных зарядов при открытии новой очень удобной закономерности.

## Теоретическая часть

### Некоторые сведения из теории обобщенных зарядов

*Обобщенные заряды (ОЗ)* - это характеристики молекул, которым пропорциональна энергия межмолекулярного взаимодействия [1-5]:

$$U_{jj'}(r) = Q_j Q_{j'} u_b(r) \quad (1)$$

где  $Q_j, Q_{j'}$  - обобщенные заряды молекул  $j$  и  $j'$ ,  $u_b(r)$  - функция межмолекулярного расстояния.

Носителями обобщенных зарядов, иначе говоря, объектами поля обобщенных зарядов являются *жесткие фрагменты*. Эпитет «жесткий» относится к структуре, объединяющей объекты по принципу обобществления их электронов. Жесткими фрагментами, безусловно, являются атомы; к ним также относятся *молекулярные образования, любая точка объема которых достижима хотя бы для одного электрона каждого из составляющих их атомов*. Данное курсивом определение жесткого фрагмента является фактически определением его границы: атомы, не поставляющие электроны для фрагмента, или атомы, не достигаемые электронами фрагмента, не входят в состав жесткого фрагмента. Очевидно, что большой жесткий фрагмент составлен из меньших жестких фрагментов в соответствии со структурной формулой. Так как такую композицию можно составить разными способами, то имеется аддитивная величина, аналогичная объему, которая характеризует жесткий фрагмент.

Нижеследующая формула выражает ОЗ жесткого фрагмента через ОЗ составляющих его жестких фрагментов, т.е. является *законом сложения обобщенных зарядов*:

$$Q^b = \sum_i Q_i^b \quad (2)$$

где  $Q$  - ОЗ группы объектов с зарядами  $Q_i$ ,  $b = const$  - параметр модели электронного газа; он равен  $3/2$  для газа Томаса – Ферми, а для компоненты электронного газа, участвующей в ван-дер-ваальсовом притяжении,  $b = 4/3$ . Аддитивная величина возникает в явном виде, если представить закон (2) двумя соотношениями:

$$Q = V^{1/b} \quad (3)$$

$$V = \sum_i V_i \quad (4)$$

Из аддитивности величины  $V$  следует, что она линейно зависит от числа электронов, создающих поле обобщенных зарядов в рассматриваемом объеме системы:  $V = \sum_d N_d v_d$  (тип электрона обозначен индексом  $d$ , число

соответствующих электронов  $N_d$ ). На величину коэффициентов в такой линейной связи влияет степень вырожденности состояний электронов: вырожденные электроны ( $\pi$ -,  $\delta$ - и т.п.) дают больший вклад в величину  $V$ , по сравнению с невырожденными  $\sigma$ -электронами.

Весовой фактор электрона  $v$  называется *элементарным электронным объемом* – не только потому, что это элемент аддитивной характеристики системы электронов – электронного объема  $V$ , но и по той причине, что величина  $V$  для атома пропорциональна кубу ковалентного радиуса [1]. Найдено [6], что  $v_\sigma = 1$ ,  $v_\pi = v_\delta = \dots = \sqrt{2}$ , поэтому электронный объем газа  $s$ - и  $p$ -электронов, составляющих внешние оболочки атомов, – это число вида

$$V = N_\sigma + N_\pi \sqrt{2}, \quad (5)$$

где  $N_\sigma, N_\pi$  - числа  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов жесткого фрагмента. Для подавляющего числа случаев можно считать, что электронный объем образован валентными электронами жесткого фрагмента, поэтому  $N_\sigma, N_\pi$  - числа  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов, участвующих в ковалентных связях атомов фрагмента, за исключением некоторых из них. Ввиду цилиндрической симметрии межатомного взаимодействия причины, по которым электрон не учитывается в ОЗ фрагмента, всего две: изменение осевой или угловой координаты электрона сверх определенного предела; в первом случае расстояние между взаимодействующими фрагментами превышает область распространения рассматриваемого электрона (которая определяется координатной функцией), а во втором случае накладываются ограничения на спиновую функцию. Соответственно, экранирование электронов может быть *радиального* и *зеркального* типа [7].

Для первого типа устанавливается радиус экранирования электрона:

$$r_s \approx e \sqrt{\frac{6a_0}{E_c}}, \quad (6)$$

где  $E_c$  - энергия наименее сильной ковалентной связи данного атома в рассматриваемой молекуле,  $e$  - элементарный заряд,  $a_0$  - радиус Бора. Если расстояние измерять в нм, а энергию – в кДж/моль, то из (6) вытекает удобная формула:  $r_s \approx 6.64/\sqrt{E_c}$  (табл. 1).

Таблица 1. Радиусы экранирования электронов некоторых связей

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Радиус экранирования, нм
CF <sub>3</sub> -F	540	0.29
CCl <sub>3</sub> -Cl	307	0.38
H-OH	499	0.30
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	354	0.35
C-H	340-400	0.33-0.36

Экранирование зеркального типа связано с нарушением жесткости молекулы — внутренним вращением по какой-либо связи. В середине этой связи возникает эффект зеркального отражения электронов связанных ею молекулярных фрагментов. Взаимное вращение фрагментов приводит к возможности их независимого поведения относительно другой молекулы. Согласно физически корректной концепции об аддитивности энергии это означает, что обобщенные заряды нежестко связанных фрагментов одной и той же молекулы аддитивны [8].

Другим примером аддитивности ОЗ частей молекулы является мезомерия — возникновение подвижной относительно остова молекулы группы делокализованных  $\pi$ -электронов (ДПЭ) со своим ОЗ. Процедура расчета обобщенного заряда молекулы с мезомерией вместо сложения электронных объемов двух групп: объема делокализованных  $\pi$ -электронов, равного  $\pi_d \sqrt{2}$  ( $\pi_d$  — половина числа мезомерных электронов), и остальных электронов молекулы ( $V - \pi_d \sqrt{2}$ ), — и последующего применения формулы (3) предусматривает другую последовательность: получение обобщенных зарядов по электронным объемам указанных групп, а затем — суммирование:

$$Q = (V - \pi_d \sqrt{2})^{3/4} + (\pi_d \sqrt{2})^{3/4}. \quad (7)$$

Формула (7) должна применяться к симметричным молекулам, для которых состояние мезомерии является невырожденным, а значит, энергетически выгодным. К таким молекулам относятся бензол, нафталин и многие другие молекулы с сопряженными связями. В асимметричных молекулах (например, в молекуле монозамещенного нафталина) ДПЭ нет ( $\pi_d = 0$ ), для них формула (7) переходит в (3).

Все перечисленные правила опираются на точное описание взаимного расположения молекулы и плоскости раздела взаимодействующих объектов (в частности, такая плоскость может быть касательной к поверхности адсорбента в молекулярном масштабе), поэтому, прежде всего, с помощью программы Chem3D [11], или аналогичной программы, определяется строение молекулы (декартовы координаты и связность атомов). Далее с помощью разработанных нами программ GEOMOL и T-HENRY [1-3] производится расчет характеристик взаимного расположения молекулы и указанной плоскости (поверхности адсорбента), которые преобразуются в величину обобщенного заряда.

Оценить величину обобщенного заряда молекулы можно и по упрощенной процедуре, описанной еще в работе [12] (из-за разной нормировки полученные там

величины надо умножить на  $2\sqrt{2}$ ), в которой применено правило: число экранированных электронов у алкана равно сумме числа трехзамещенных углеродов и умноженного на 7 числа четырехзамещенных углеродов. Правило – упрощенное и неточное, так как рассматривается только одно (преимущественное для небольших молекул) положение молекулы относительно плоскости адсорбента. Мы использовали это правило для расчета ОЗ в табл.2-4.

Итак, электронный объем жесткого фрагмента вычисляется как сумма элементарных электронных объемов неэкранированных электронов (5), а обобщенный заряд молекулы равен сумме ОЗ нежестко связанных фрагментов (в отсутствие нежестких связей вся молекула является жесткой и рассчитывается как жесткий фрагмент):

$$Q = \sum_f Q_f, \text{ где } Q_f = V_f^{3/4} \quad (8)$$

Таблица 2. Значения  $Q_f$  для некоторых жестких молекул и фрагментов

Молекулярная формула	Обобщенный заряд $Q_f$ (8)
CH <sub>3</sub> -	4.304
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	6.846
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	11.18
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	11.51
изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	11.18
CH <sub>2</sub> =C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	11.12
CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH <sub>2</sub>	9.75+2.18=11.93
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	11.18
n-C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	$(6n + 2)^{3/4}$

\*Для разветвленных молекул **изобутана** (изо-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) и **неопентана** (C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) учли наличие удаленных (экранированных) электронов: в первом случае – атома водорода, 1, во втором – метила, 7. Мезомерию электронов молекулы **бутадиена** учитывали по формуле (7), введя в расчет 2 ДПЭ.

Физическая адсорбция является случаем ван-дер-ваальсовых сил во взаимодействии между молекулой и макроскопическим телом вблизи его поверхности. Для газовой хроматографии важен частный случай адсорбции – когда поверхность тела пуста, однородна и изотропна. В связи с тем, что один из взаимодействующих объектов – макроскопическое тело (называемое адсорбентом), вся система «молекула – адсорбент» является макроскопической, поэтому при описании такой системы кроме теории взаимодействия необходимо привлечение физической статистики. Статистический интеграл, рассматривающий всевозможные состояния адсорбированной молекулы при заданной температуре, называется *константой Генри* и представляет главный интерес для теории мономолекулярной адсорбции. Расчет константы Генри базируется на знании полной энергии адсорбированной молекулы, ее геометрии и внутреннего состояния [9,10].

В выражение для изменения энергии адсорбированной молекулы входит член потенциальной энергии, который в согласии с формулой (1) имеет вид:

$$U = U_{0A} Q. \quad (9)$$

где  $U_{0A} = const$  - сорбционный потенциал, или стандартная энергия адсорбента.

### Взаимосвязь индекса Ковача и энергии

Наиболее удобные и многочисленные экспериментальные данные представлены в литературе в виде таблиц индексов Ковача — характеристик удерживания разных молекул на разных неподвижных фазах [13]. Индексы удерживания являются определенным образом нормированными логарифмами коэффициентов селективности. Индекс Ковача определяется в шкале индексов  $n$ -алканов следующим образом:

$$I_i = 100 \cdot \left( n + \frac{\ln \alpha_{ni}}{\ln \alpha_{n,n+1}} \right), \quad (10)$$

где  $n$  - индекс (тривиальный)  $n$ -алкана, содержащего  $n$  атомов углерода,  $I_i$  - индекс Ковача рассматриваемой молекулы  $i$ , для которой выполняется неравенство  $1 \leq \alpha_{ni} \leq \alpha_{n,n+1}$ . Коэффициент селективности  $\alpha_{ij} = \frac{\Gamma_j}{\Gamma_i}$  - это относительная характеристика удерживания, которая определена через коэффициенты распределения, или, в нашем случае, константы Генри  $\Gamma_i$ . В свою очередь, константа Генри определяется приближенно как функция энергии  $\Delta E_i$  и равновесного расстояния  $\rho_i$  молекулы от поверхности адсорбента [1-3,9,10]:

$$\Gamma_i \approx A \rho_i (-\Delta E_i / RT)^{-1/2} [\exp(-\Delta E_i / RT) - 1], \quad A = const. \quad (11)$$

Выражение (11) было выведено как аппроксимация статистического интеграла при условии  $-\Delta E_i / RT \gg 1$ , поэтому единица в квадратных скобках может быть опущена без ущерба для точности. Для достаточно больших  $n$  отличием отношения  $(\rho_{n+1} / \rho_n) (\Delta E_n / \Delta E_{n+1})^{1/2}$  от 1 можно пренебречь (тем более, это верно для аналогичного выражения с индексом  $i$  вместо  $n+1$ ) и записать

$$I_i \approx 100 \cdot \left( n + \frac{\Delta E_i - \Delta E_n}{\Delta E_{n+1} - \Delta E_n} \right), \quad (12)$$

т.е. индекс Ковача — приблизительно локально-линейная функция энергии.

С другой стороны, мы показали, что из теории обобщенных зарядов следуют формула (9) и выражение для ОЗ  $n$ -алканов (см. табл.2):  $Q = (6n + 2)^{3/4}$ . Если учесть определение индекса Ковача  $n$ -алканов:  $I = 100n$ , то получается простое соотношение  $U = U_0 Q = U_0 (0.06I + 2)^{3/4}$ , или

$$\frac{U_i}{U_0} \approx (0.06I_i + 2)^{3/4}. \quad (13)$$

Различие между линейной аппроксимацией (12) и формулой (13) не превышает 1% для этана и быстро убывает с ростом молекулы  $n$ -алкана.

Оценим сходимость расчета по (13) к правильному результату для произвольной молекулы углеводорода следующим образом. Рассмотрим серию взаимно обусловленных тройных неравенств:  $\Delta E_n \leq \Delta E_i \leq \Delta E_{n+1}$ ,  $Q_n \leq Q_i \leq Q_{n+1}$ ,  $V_n \leq V_i \leq V_{n+1}$ . Здесь, во-первых, мы полагаем, что энергия адсорбции, главным образом, состоит из потенциальной энергии:  $\Delta E_i \sim U_i$ ; во-вторых, мы не рассматриваем те редкие случаи, когда внутреннее вращение может в соответствии с (8) привести к противоречию между второй и третьей группами неравенств. Подставив (9) в (12), выразим разность

$$I_i - I_n = 100 \frac{x-1}{x_0-1}, \quad (14)$$

где  $I_n = 100n$ ,  $x = \frac{Q_i}{Q_n}$ ,  $x_0 = \frac{Q_{n+1}}{Q_n}$ . Отношение  $\frac{x-1}{x_0-1}$  для  $1 \leq x \leq x_0$  аппроксимируется величиной  $y = \frac{V_i - V_n}{V_{n+1} - V_n}$  тем лучше, чем меньше величина  $x_0^{4/3} - 1 \approx 1/n$  по сравнению с

1. Аппроксимация достаточно точна уже для индексов Ковача, превышающих 400. Подстановка в (14)  $y \approx \frac{x-1}{x_0-1}$  даст  $I_i \approx 100(y+n) = 100 \left( \frac{V_i - 6n - 2}{6n + 8 - 6n - 2} + n \right) = \frac{100}{6}(V_i - 2)$ ,

откуда получим

$$V_i \approx 0.06I_i + 2 \quad (15)$$

и формулу (13).

Таким образом, формула (13) может применяться для широкого круга углеводородов с индексом Ковача, превышающим 400.

### Обсуждение результатов

Принимая тот факт, что изменение энтальпии для адсорбированного состояния молекулы практически не отличается от ее потенциальной энергии  $\Delta H \approx U$ , проиллюстрируем полученный нами теоретический результат, следующий из концепции обобщенных зарядов.

Во-первых, проверим формулу (9). В книге [14] даны таблицы с величинами изменения энтальпии  $\Delta U_1$  для адсорбции углеводородов на графитированной термической саже (ГТС). Некоторые из них приведены в табл. 3. В этой таблице даны также ОЗ, рассчитанные по упрощенной процедуре и результат применения формулы (9) - частное от деления энтальпии на ОЗ.

Таблица 3. Расчет потенциала для ГТС из эмпирических величин для энтальпии адсорбции на ГТС, взятых из [14]

Молекула	Обобщенный заряд $Q$	Энтальпия $-\Delta U_1$ [14] (кДж/моль)	Потенциал $-U_0$ (9) (кДж/моль)
н-Бутан	11.51	27.5	2.39
изо-Бутан	11.18	26.4	2.36
Бутен-1	11.12	26.4	2.37
Бутадиен-1,3	11.93	28.5	2.39
Неопентан, $C(CH_3)_4$	11.18	26.0	2.33
Метилциклопентан	14.39	31.3	2.18
н-Гексан	15.30	38.4	2.51
Бензол	15.21	36.2	2.38
Циклогексан	14.70	28.6	1.95
н-Гептан	17.08	44.0	2.58
н-Октан	18.80	49.4	2.63

\*У молекулы бензола при расчете ОЗ принимали  $\pi_d = 3$ .

Молекула **циклогексана** имеет 3 конформации с примерно одинаковой энергией образования: «кресло», «ванна» и средняя между ними твист-конформация. При точном расчете величины ОЗ для последней конформации получим 12.46 вместо рассчитанного по упрощенной методике значения, приведенного в табл.4. Пересчитанная для этого случая величина потенциала адсорбента равна -2.29 кДж/моль. Потенциал ГТС, найденный из табл.4, равен  $2.4 \pm 0.2$  кДж/моль с относительным стандартным отклонением 4%.

Таким образом, закон пропорциональности потенциальной энергии (или энтальпии) адсорбции обобщенному заряду адсорбата с удовлетворительной точностью соблюдается.

Далее, перейдем к проверке формулы (13), которая является следствием закона (9). В работе [15] приведены данные хроматографических экспериментов для углеводов с использованием капиллярных колонок с различными неподвижными фазами. В частности, для ряда молекул рассчитаны индексы Ковача и энергетические факторы. Данные из таблиц V, VI для колонки 4 с неподвижной фазой OV-1 сведены здесь в табл. 4. Значение индекса Ковача  $I$  преобразовано согласно формуле (13) в эмпирический аналог обобщенного заряда:  $Q_I = (0.06I + 2)^{3/4}$ , а значение обобщенного заряда  $Q$  рассчитывали по упрощенной методике для жестких молекул.

Таблица 4. Эмпирические величины, взятые из статьи [15]

№	Молекула	Индекс Ковача $I$ (для 55 <sup>0</sup> С)	Энтальпия $-\frac{\Delta H}{R}$ (К)	Обобщенный заряд	
				$Q$	$Q_I$
1	2-Метил-2-бутен	519.9	2753.8	13.08	13.83
2	4-Метил-1-пентен	556.9	2913.6	14.64	14.52
3	2,3-Диметилбутан	567.0	2917.2	14.70	14.70
4	2-Метил-1-пентен	588.0	3086.8	14.95	15.09
5	Метилциклопентан	629.8	3156.5	14.39	15.84
6	н-Гексан	600	3150.8	15.30	15.30
7	2,4-Диметилпентан	630.8	3267	16.50	15.86
8	Бензол	651.3	3236.8	15.21	16.23
9	Циклогексан	663.1	3244.8	14.70	16.44
10	2-Метилгексан	667.6	3490.9	16.79	16.51
11	1-Гептен	688.6	3600.8	16.74	16.88
12	н-Гептан	700	3662.2	17.08	17.08

Точный пересчет ОЗ для молекулы №7 (2,4-диметилпентан) по указанным выше программам дает величину 15.79 (вместо полученной по упрощенной методике завышенной величины 16.50). Видно сильное различие в значениях двух последних столбцов для циклических молекул №№5,8,9, что отражает аномальное удерживание циклических молекул на жидких фазах по сравнению с плоскими (например, углеродными) адсорбентами. Этот известный факт в ряде наших публикаций (см., например, [16]) связывается с тонкой шероховатостью поверхности углеводородных или силоксановых фаз, обусловленной выступающими атомами водорода, и количественно объясняется топологическим эффектом «надевания» цикла на выступ поверхности с потерей молекулой части поступательных и вращательных степеней свободы.



Из табл. 4 также видно, что имеет место приближенное равенство:  $Q_I \approx Q$ , т.е.

$$I \approx 16.67(Q^{4/3} - 2). \quad (16)$$

Оно выполняется с хорошей точностью только для неполярных и ациклических молекул, причем требование ацикличности для плоских адсорбентов снимается, а требование неполярности адсорбата при сорбции на неполярной фазе не является существенным.

Подставим значения 4-го и 6-го столбцов табл. 4 в выражение для потенциала  $U_0 = \frac{\Delta H}{Q_I}$  и построим график  $U_0(Q_I)$  (рис.).

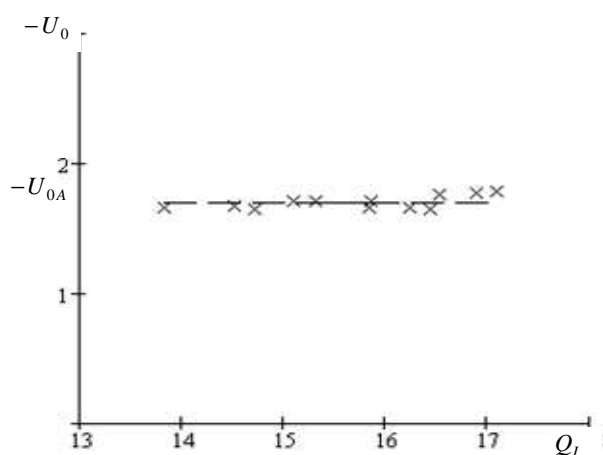


Рис. Зависимость  $U_0(Q_I)$ , полученная из экспериментальных данных 3-го и 4-го столбцов табл.4

Как следует из графика на рис., зависимость  $-U_0(Q_I)$  является константой со значением  $1.70 \pm 0.07$  кДж/моль. Согласно формуле (9), эта константа представляет собой стандартную энергию адсорбента  $-U_{0A}$  для фазы OV-1.

### Заключение

Итак, в ходе данного исследования найдена связь с индексом Ковача для энтальпии процесса адсорбции в области Генри. Эта связь осуществляется посредством величины

$$Q_I = (0.06I + 2)^{3/4}, \quad (17)$$

имеющей смысл обобщенного заряда для случая неполярных взаимодействий на гладкой поверхности и больших индексов Ковача (более 400). Энтальпия вычисляется из выражения:

$$\Delta H = U_{0A} Q_I \quad (18)$$

где  $U_{0A} = const$  — стандартная энергия адсорбента.

С точностью до экспериментальной ошибки в 3-4% из литературных данных определена стандартная энергия адсорбента ГТС ( $U_{0A} = -2.40$  кДж/моль) и хроматографической фазы OV-1 ( $U_{0A} = -1.70$  кДж/моль).

Однако, главный вывод заключается в выполнении закономерности (13), или (17,18), для *различных* молекул, включая циклические и ароматические молекулы. Универсальность формы этой закономерности дает основание распространить ее на более сложные взаимодействия: например, между молекулами и адсорбентами полярной природы. Эта закономерность, очень удобная при оценке потенциальной энергии адсорбции по индексу хроматографического удерживания, уже была применена нами при разработке нового метода определения полярности неподвижных фаз в газовой хроматографии [17].

### Список литературы

1. Долгоносов А.М. Модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных взаимодействий и адсорбции. М., ЛИБРОКОМ, 2009. 167 с.
2. Долгоносов А.М. Неспецифическая селективность в проблеме моделирования высокоэффективной хроматографии. М., КРАСАНД, 2012. 256 с.
3. Долгоносов А.М., Рудаков О.Б., Суровцев И.С., Прудковский А.Г. Колоночная аналитическая хроматография как объект математического моделирования. ГЕОХИ РАН – Воронежский ГАСУ. Воронеж, 2013. 400с.
4. Долгоносов А.М. Теория обобщенных зарядов для межатомных взаимодействий // Журн. физ. химии, 2001. Т. 75, № 10. С. 1813-1820.
5. Долгоносов А.М. Обобщенный заряд в описании адсорбции в области Генри // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76, № 6. С. 1107-1112.
6. Долгоносов А.М. Влияние вырождения электронов на параметры межатомных взаимодействий // Журн. неорг. химии. 2015. Т. 60, № 2. С.233-237.
7. Долгоносов А.М. Эффект экранирования в межатомных взаимодействиях // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76, №12. С. 2216-2220.
8. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г. Барьеры внутримолекулярного вращения по температурной зависимости константы Генри в области нарушения жесткости адсорбированной молекулы // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 5. С. 931-939.
9. Долгоносов А.М. Априорный расчет адсорбции по топологии молекул // Докл. акад. наук. 2001. Т. 377. № 4. С. 488-492.
10. Долгоносов А.М. Связь между величиной молекулярной площадки и константой Генри при адсорбции органических молекул на неспецифическом адсорбенте // Журн. физ. химии. 1994. Т.68. № 12. С. 2187-2190.
11. ChemOffice /CambridgeSoft / [www.cambridgesoft.com/](http://www.cambridgesoft.com/)
12. Dolgonosov A.M. Calculation of adsorption energy and Henry law constant for nonpolar molecules on a nonpolar uniform adsorbent // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. No 24. pp. 4715-4730.
13. Богословский Ю.Н., Анваер Б.И., Вигдергауз М.С. Хроматографические постоянные в газовой хроматографии. Углеводороды и кислородсодержащие соединения. Справочник / Госстандарт; ГСССД.-М., Издательство стандартов. 1978. 192 с.
14. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М. Химия. 1975. 384 с.
15. Guan, Y.; Kiraly, J.; Rijks, J.A. Interactive retention index database for compound identification in temperature-programmed capillary gas chromatography // J. Chromatogr. 1989. Vol. 412. pp.129-143.
16. Долгоносов А.М., Прудковский А.Г. Эффекты неидеальной адсорбции на шероховатой поверхности жидкой фазы в газовой хроматографии. Показатель несвободы и стерический фактор молекул адсорбата // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 6. С. 1098-1103.
17. Долгоносов А.М., Зайцева Е.А. Характеристика полярности неподвижной фазы в газовой хроматографии на основе теоретического описания межмолекулярных взаимодействий. I. Случай отсутствия водородных связей // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. вып. 4. С.578-590.

## References

1. Dolgonosov A.M. Model' elektronogo gaza i teoriya obobshchennyh zaryadov dlya opisaniya mezhatomnyh vzaimodeystviy i adsorbtsii. Moscow, LIBROKOM, 2009. 167 p.
2. Dolgonosov A.M. Nespecificheskaya selektivnost' v probleme modelirovaniya vysokoeffektivnoy khromatografii. Moscow, KRASAND, 2012. 256 p.
3. Dolgonosov A.M., Rudakov O.B., Surovtsev I.S., Prudkovskiy A.G. Kolonochnaya analiticheskaya khromatografiya kak ob'ekt matematicheskogo modelirovaniya. GEOKHI RAN – Voronezhskiy GASU. Voronezh, 2013. 400 p.
4. Dolgonosov A.M. Theory of generalized charges for interatomic interactions, *Rus.J.Phys.Chem*, 2001. Vol. 75, No 10. pp. 1659-1666.
5. Dolgonosov A.M. Generalized charge in description of adsorption in the Henry law area, *Rus. J. Phys. Chem.*, 2002, Vol. 76, No 6, pp. 993-998.
6. Dolgonosov A.M. Influence of electron degeneracy for parameters of interatomic interactions, *Rus. J. Inorg. Chem*, 2015, V. 60, No 2, pp.194-197.
7. Dolgonosov A.M. Screening effect in interatomic interactions, *Rus. J. Phys. Chem.*, 2002, Vol. 76, No 12, pp. 2015-2019.
8. Dolgonosov A.M., Prudkovskiy A.G. Barriers of intramolecular rotation on temperature dependence of Henry law constant in area of rigity disturbance for adsorbing molecule, *Rus. J. Phys. Chem. A*, 2008, V.82, No 5, pp. 812-820.
9. Dolgonosov A.M. A priori calculation of adsorption from molecule topology, *Dokl.Chem*, 2001, Vol. 377, No 4, pp. 89-93.
10. Dolgonosov A.M. Relation between adsorbate molecular area and Henry law constant for adsorption of organic molecules on non-specific adsorbent, *Rus. J. Phys. Chem.*, 1994, Vol. 68, No 12, pp.2187-2190.
11. ChemOffice /CambridgeSoft / [www.cambridgesoft.com/](http://www.cambridgesoft.com/)
12. Dolgonosov A.M. Calculation of adsorption energy and Henry law constant for nonpolar molecules on a nonpolar uniform adsorbent, *J. Phys. Chem. B*, 1998, Vol. 102, No 24, pp. 4715-4730.
13. Bogoslovskiy Yu.N., Anvaer B.I., Vigdergaus M.S. Khromatograficheskie postoyannye v gazovoy khromatografii. Uglevodorody i kislorodsoderzhashchie soedineniya. Spravochnik / Gosstandart; GSSSD. Moscow, Izdatel'stvo standartov. 1978. 192 p.
14. Avgul' N.N., Kiselev A.V., Poshkus D.P. Adsorbtsiya gazov i parov na odnorodnyh poverhnostyah. Moscow, Khimiya. 1975. 384 p.
15. Guan Y., Kiraly J., Rijks J.A. Interactive retention index database for compound identification in temperature-programmed capillary gas chromatography, *J. Chromatogr.*, 1989, Vol. 412, pp.129-143.
16. Dolgonosov A.M., Prudkovskiy A.G. Effects of nonideal adsorption on the surface of a liquid stationary phase in gas chromatography. The degree of freedom restriction, *Rus. J. Phys. Chem. A*, 2006, Vol. 80, No 6. pp. 964-968.
17. Dolgonosov A.M., Zaitseva E.A. Kharakteristika polyarnosti nepodvizhnoy fazy v gazovoy khromatografii na osnove teoreticheskogo opisaniya mezhmolekulyarnykh vzaimodeystviy. I. Sluchay otsutstviya vodorodnykh svyazey, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie processy*, 2014, Vol. 14, No 4, pp. 578-590.

**Долгоносов Анатолий Михайлович** – д.х.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН; профессор кафедры химии, новых технологий и материалов, Государственный университет природы, общества и человека «Дубна».

**Dolgonosov Anatoly M.** – Dr.Sci.(Chem.), Leading scientific researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS; Prof. of Chemistry Department, Dubna State University for Nature, Society and Man, [amdolgo@mail.ru](mailto:amdolgo@mail.ru)